

Doktori (PhD) értekezés

Kémiai Doktori Iskola

Vezető: **Prof. Dr. Inzelt György**

egyetemi tanár, a kémia tudomány doktora

Analitikai, kolloid- és környezetkémiai,
elektrokémiai program

Programvezető: **Prof. Dr. Záray Gyula**

egyetemi tanár, a kémia tudomány doktora

**Ittrium-hexacianoferrát és ruténium-triklorid - polipirrol
nanokompozit felületi rétegek kialakítása és vizsgálata
elektrokémiai piezoelektromos nanogravimetriával**

Készítette: **Dr. Róka András**

Témavezető: **Prof. Dr. Inzelt György**

egyetemi tanár, a kémia tudomány doktora



Eötvös Loránd Tudományegyetem

Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratórium

Budapest

2010

*„Ha sok cseresznyepaprikát madzagra fűzünk, ebből lesz a paprikakoszorú.
Ha viszont nem fűzzük fel őket, nem lesz belőlük koszorú.
Pedig a paprika ugyanannyi, éppoly piros, éppoly erős.
De mégsem koszorú.*

Csak a madzag tenné?”

Örkény István: Az élet értelme

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Mindenekelőtt szeretnék hálás köszönetet mondani témavezetőmnek és egykori tanáromnak **Dr. Inzelt György** professzor úrnak. Köszönöm, hogy kutatási területén kapcsolódási lehetőséget nyújtott számomra. Ebben a lehetőségben valójában csak másodlagos a doktori iskola elvégezhetősége. Sokkal fontosabb számomra egy új, ráadásul modern és frekvenciált tudományterület megismerése, és maga a kutatás lehetősége. Köszönöm a felkínált témát, a mérési módszerek személyes betanítását, a mérések kivitelezésében és kiértékelésében nyújtott útmutatását, továbbá hogy tanácsaival, észrevételeivel, kritikai megjegyzéseivel, és nem utolsósorban biztatásával folyamatosan segítette tevékenységemet. Bár munkám szempontjából mindezek elengedhetetlenül fontosak voltak, én mégis másért szeretnék kiemelten köszönetet mondani: Őszinte tisztelettel és elismeréssel köszönöm azokat a laboratóriumban együtt töltött, örökre emlékezetes napokat, amikor átélhettem mellette az eredményes kutatás örömeit.

Köszönettel tartozom **Dr. Varga Imre** és **Dr. Magyarfalvi Gábor** egyetemi docens uraknak barátságukért, és a röntgenfluoreszcencia spektrometriás, illetve az infravörös spektroszkópiás mérések elvégzéséért.

Köszönöm **Puskás Zsófia** doktorandusznak a laboratórium munkájába történő beilleszkedés terén nyújtott önzetlen segítőkészségét.

Kasek Andrásné technikus minden irányú figyelmessége és segítőkészsége nélkül nem működne ilyen hatékonyan a kutatólaboratórium. Köszönöm szépen, hogy ebben én is részesülhettem.

Végül itt ragadnám meg az alkalmat, hogy köszönetet mondjak azoknak a tanárainknak is, akik a doktori iskola előadásain osztották meg velem tudásukat:

Dr. Horányi György

Dr. Inzelt György

Dr. Kiss Éva

Dr. Ruff Ferenc

Dr. Szabó Kálmán

Dr. Sziráki Laura

Dr. Turányi Tamás

TARTALOMJEGYZÉK

Köszönetnyilvánítás	3
Tartalomjegyzék	4
I. rész - Előszó	6
II. rész - Bevezetés	7
2.1. Az elektródfolyamatok kinetikájának fejlődése.....	7
2.2. A kísérleti módszerek fejlődése	13
2.3. A részlépésekre vonatkozó információk kiolvasása	15
2.3.1. A ciklusos voltammetriás válaszfüggvény információtartalma [1].....	15
2.3.2. A frekvencia (EQCN) görbék információtartalma [1].....	22
III. rész - Irodalmi áttekintés	28
3.1. Az ittrium-hexacianoferrát(II)-réteggel kapcsolatos irodalom.....	28
3.1.1. Mikro kristályok elektrokémiája	28
3.1.2. Az ittriumról	29
3.1.3. A hexacianoferrátok.....	29
3.1.4. A sokmagvú komplex rendszerek, metal-hexacianoferrátok	31
3.2. A ruténium-triklorid – polipirrol nanokompozittal kapcsolatos irodalom	32
3.2.1 A ruténium-trikloridhoz kapcsolódó irodalom.....	32
3.2.2. A polipirrolhoz kapcsolódó irodalom	37
3.2.3. A nanokompozitokhoz kapcsolódó irodalom	39
IV. rész – Kísérleti munka	42
4.1. A felhasznált vegyszerek minősége és gyártmánya	42
4.2. Az elektrolit-oldatok készítése.....	42
4.3. Az alkalmazott elektródok	42
4.4. Az elektródok tisztítása	42
4.5. A felületi vékonyrétegek készítése	43
4.6. Az alkalmazott elektrokémiai módszerek / technikák és céljuk.....	47
4.6.1. Voltammetria	47
4.6.2. Piezoelektromos nanogravimetria (EQCN).....	48
4.7. Az alkalmazott műszerek gyártmánya, típusa.....	48
4.8. Kiegészítő, analitikai vizsgálatok	48
4.8.1. Totál reflexiós röntgen-fluoreszcencia spektroszkópia (TXRF)	48
4.8.2. Infravörös spektroszkópia	50
V. rész – Eredmények és értelmezésük.....	52
5.1. Az ittrium-hexacianoferrát(II)-réteggel kapcsolatos eredmények	52
5.1.1. Az elektrolit-oldatok előzetes vizsgálata	52
5.1.2. Az ittrium-hexacianoferrát(II)-réteg leválasztása.....	54
5.1.3. A leválás és a leoldódás elemzése.....	59
5.1.4. A leválasztás és a leoldódás során tapasztalt jelenségek értelmezése.....	67
5.1.5. Az YHCNFe-réteg összetételének meghatározása.....	72
5.1.6. Azonosítás a látszólagos moláris tömegek segítségével.....	74
5.1.7. A voltammetriás csúcsok változásával kapcsolatos jelenségek értelmezése	77

5.2. A $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit-réteggel kapcsolatos eredmények.....	82
5.2.1. Az α - $RuCl_3$ redoxi átalakulásával kapcsolatos tapasztalatok összefoglalása	82
5.2.2. A polipirrol redoxi átalakulásával kapcsolatos tapasztalatok összefoglalása.....	93
5.2.3. A $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit redoxi tulajdonságainak vizsgálata	99
5.2.3.1. A polipirrol beépülésének igazolása	99
5.2.3.2. A $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit ciklikus voltammogramjainak jellegzetességei.....	101
5.2.3.3. A $(PP)_x(RuCl_3)_y$ redoxi átalakulását kísérő iontranszport elektrokémiai nanogravimetriás vizsgálata.....	107
5.2.3.3.1. Kronoamperometriás / kronocoulombmetriás nanogravimetriás kísérletek a redukciós szakaszra	113
5.2.3.3.2. Kronoamperometriás / kronocoulombmetriás nanogravimetriás kísérletek az oxidációs szakaszra	117
VI. rész - Összefoglalás	119
Az YHCNFe-réteg vizsgálatával kapcsolatos eredmények összefoglalása	119
A $RuCl_3$ és a $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit vizsgálatával kapcsolatos eredmények összefoglalása	120
Summary	122
Summary of results of study on YHCNFe-layers.....	122
Summary of results of study on $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanocomposites.....	123
VII. Publikációs- és irodalomjegyzék	125
7.1. Publikációk referált folyóiratokban.....	125
A disszertáció témaköréhez tartozó dolgozatok	125
A disszertáció témakörén kívül eső dolgozatok	125
7.2. Irodalomjegyzék	126
A bevezetésben felhasznált irodalom	126
Az YHCNFe(II)-réteggel kapcsolatos irodalom / III. rész.....	126
A $PP_x(RuCl_3)_y$ nanokompozittal kapcsolatos irodalom/ III. rész	127
Az YHCNFe(II)-réteggel kapcsolatos irodalom folytatása / V. rész	129
A $PP_x(RuCl_3)_y$ nanokompozittal kapcsolatos irodalom folytatása / V. rész	130

I. RÉSZ - ELŐSZÓ

Az ELTE Kémiai Intézetének Elektrokémiai és elektroanalitikai kutatólaboratóriumában Inzelt György professzor úr vezetésével több évtizede folyik az a kutatás, amely elektrokémiailag aktív felületi rétegek kialakítására, jellemzőik megismerésére és hasznosításukra irányul. Ilyen típusú rendszerek széles spektrumát tanulmányozták. A vizsgálatok kiterjedtek vezető polimerek, valamint oldhatatlan, illetve kevésbé oldódó polinukleáris fém-metalát komplexek, szervesetlen és szerves vegyületek, illetve kompozitok előállítására, leválási- és ioncsere-folyamataik mechanizmusának feltárására, valamint a megfelelő alkalmazási lehetőségek (szenzorok, katalizátorok, elektrooptikai kijelzők stb.) kimunkálására. A laboratóriumban a nyolcvanas években kifejlesztett és szabadalmaztatott piezoelektromos kvarckristály-nanomérleg különösen hatékony eszköznek bizonyult a fenti célok elérésére.

Doktori tanulmányom során e kutatásokba kapcsolódhattam be. Inzelt professzor úr irányításával vizsgálatokat végeztem ittrium-hexacianoferrát, tetraciano-kinodimetán, ruthenium-triklorid, ruthenium-triklorid – polipirrol nanokompozit rendszerekkel, valamint tanulmányoztam a kén elektrokémiai átalakulásait arany, platina, paraffin-impregnált grafit elektródokon. Kutatásaink eredményeit 7 közleményben (7.1. Publikációk referált folyóiratokban [1-7]), valamint konferenciai előadások útján ismertettük. Dolgozatomban – terjedelmi okokból – csak az ittrium-hexacianoferrát és a ruténium-triklorid – polipirrol rendszerekre vonatkozó vizsgálatok eredményeit foglaltam össze.

II. RÉSZ - BEVEZETÉS

A bevezetésben szeretném röviden összefoglalni az elektrokémia (elmélete és módszerei) felgyorsult fejlődésének azon részét, ami többnyire egyetemi tanulmányaim és korábbi doktori ösztöndíjam óta történt, és amellyel a PhD. doktori iskola éveitől kezdve Inzelt György professzor úr kutatólaboratóriumában ismerkedhettem meg [1]. Kevés jelölt lehet olyan szerencsés, hogy ugyanattól a személytől tanulhatta a klasszikus-, majd közel harminc évvel később a korszerű elektrokémiát, aki a közben eltelt idő alatt nemcsak szemtanúja, hanem alakítója volt az elektrokémiai legújabb kori történetének.

2.1. Az elektródfolyamatok kinetikájának fejlődése

A kémiatörténet időrendi skáláján mérve az elektrokémia fiatal tudomány. VOLTA oszlopával (1800) nyílt meg a lehetőség az egyenáram tulajdonságainak vizsgálatára, többek között az elektromos áram kémiai hatásának kimutatására, hasznosítására (DAVY, 1806-7) és az elektrolízis törvényszerűségeinek felfedezésére (FARADAY, 1833-34).

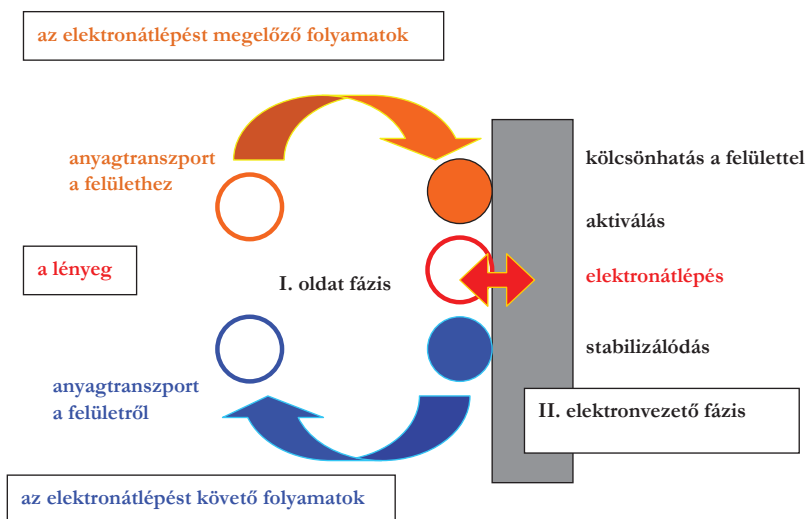
Az elektrokémia az utóbbi harminc év rendkívül gyors fejlődésének köszönhetően napjainkra multidiszciplináris tudománnyá vált. A galvánelemek-akkumulátorok, a galvanizálás, a korrózió elmélete és gyakorlata kiegészült a szerves vegyületek elektrokémiai átalakításának, szintézisének, sőt elektropolimerizációjának lehetőségével, az elektródfém felületén képződő, vezető vagy félvezető vékonyrétegek kialakításával és sokoldalú hasznosításával (módosított elektródok, szenzorok). A vezető polimerek és az interkalációra hajlamos rétegrácsos anyagok (grafit, polimerek) megújították a galvánelemek szerkezetét és működését (lítiumion-akkumulátorok), a polielektrolit jellegű polimerek pedig lehetővé tették a tüzelőanyag-cellák gyakorlati alkalmazását (Nafion). Közben a Nernst-féle, klasszikus elektrokémia folyamatosan kiegészült a társtudományok szükséges ismereteivel.

Ha egy redoxireakciót összehasonlítunk az elektrokémiai megoldásával (elektrolizáló- vagy galvanelemben történő megvalósításával) a lényeges különbség csak annyi, hogy elektronátmenet nem közvetlenül a reakciópartnerek között játszódik le, hanem a megfelelő potenciálú elektródok közvetítésével történik. Ilyen körülmények között a redoxireakció különböző színhelyen lejátszódó - a galvanelemben el is választott -

oxidációs és redukációs elemi lépésekre bomlik. A lényegre, az elektronátlépésre azonban éppúgy elválaszthatatlanul ráépülnek a halmaz szintű megelőző és követő folyamatok, mint bármilyen más reakció esetében (2.1. ábra).

A folyamat tartós fennmaradása, fenntartása érdekében az elektród felületének (a heterogén katalízishez hasonlóan) meg kell újulnia, vagyis az egymásra épülő részlépések ciklussá, körfolyamattá szerveződnek. Az elektródfolyamat (eredő) sebességét a felület megújulásához szükséges idő, a ciklus- vagy periódusidő érzékelteti.

Ha elemezzük, hogy a részlépések jellemző folyamatai melyik tudományterülethez tartoznak, akkor képet alkothatunk napjaink elektrokémiájának sokoldalúságáról (2.1. táblázat).



2.1. ábra: Az elektródfolyamat ciklussá szerveződő részlépései, ha a redoxiaktivitást mutató részecskék nem kötöttek, illetve nem kötődnek a felülethez.

Az elektródfolyamat részlépései	A részlépésekre jellemző folyamat(ok)	A folyamatot tárgyaló, az elektrokémiát kiegészítő társtudomány
anyagtranszport	diffúzió, migráció	transzportfolyamatok, nemegyensúlyi termodinamika
kölcsönhatás a felülettel, a határfelületen lejátszódó jelenségek, felületmódosulás, felületmódosítás	nedvesedés, adszorpció, deszorpció, specifikus adszorpció, kemisorpció, katalízis, (nano-) réteg képződés	kolloidika, másodlagos kötőerők, szilárdtest fizika, anyagtudomány
a redoxireakció lényege	elektronátlépés	a kvantummechanikát (az elektronenergia-szinteket) alkalmazó reakciókinetika
Az elektronátlépés által indukált kísérő folyamatok	az átmeneti termék stabilizálódása kapcsolt kémiai reakcióval, az elektroneutralitást biztosító iontranszporttal, szerkezeti relaxációs folyamatok, a termék, illetve az elektródfém felületének stabilizálódása	összetett reakciók kinetikája, reakciómechanizmus anyagszerkezet, fizikai szerves kémia, szilárdtest fizika / kémia

2.1. táblázat: Az elektrokémia sokoldalúsága. A részlépésekre jellemző folyamat(ok) az elektrokémiát kiegészítő tudományterületekkel.

Az elektródfolyamat során a részecskék nem egymáshoz, hanem az elektródhoz közelednek. Áramlásmentes rendszerben a vándorlás hajtóereje az elektródreakció hatására kialakuló koncentráció-gradiens (∇c_i), ami a töltéssel rendelkező részecskék esetében kiegészül az elektród potenciál-gradienssel ($\nabla \Phi$) kifejezett elektromos térnek vonzó, ill. taszító hatásával. Az eredő fluxust (J_i) a diffúzió és a migráció hajtóereje együttesen alakítja ki (a (2.1) Nernst – Planck egyenlet első két tagja),

$$J_i = -D_i \nabla c_i - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \nabla \Phi + c_i v(x, y, z) \quad (2.1)$$

ahol D_i a diffúziós együttható, RT a termikus energia, $z_i F$ az elektromos erő hatására elmozduló töltésmennyiség, $v(x, y, z)$ az áramlási sebesség az általános esetre.

A többféle kölcsönhatás (kémiai, elektromos és valamelyest termikus) együttes jelenléte esetén ráadásul keresztteffektusra is számítani lehet (például a diffúziós potenciál kialakulása). A részecsketranszportot indukáló, illetve fenntartó hajtóerők, a keresztteffektusok, valamint az elektrokémiai kölcsönhatás összetett intenzív paramétere (az

elektrokémiai potenciál, GUGGENHEIM, 1929-30) a nemegyensúlyi termodinamika témakörébe tartoznak (ONSAGER, 1931).

Egy elektródfolyamat az elemi lépések száma és típusa tekintetében leginkább a heterogén katalízishez hasonlít. Hiszen az oldat- (ionvezető) fázis részecskéi a szilárd (elektronvezető) fázis felületével, olykor módosult, vagy módosított felületével lépnek kölcsönhatásba. A kötődés erőssége függ az adszorbeálódó részecske és a felület szerkezetétől, tulajdonságaitól. A kölcsönhatás típusa ennek megfelelően széles határok között változik (nedvesedés, adszorpció, specifikus adszorpció, kemisorpció, katalízis, spontán rétegtépződés). Az elektromos töltéssel rendelkező felület mentén az adszorbeált ionok egy ellentétes töltésű elektrolit fegyverzetet hoznak létre (HELMHOLTZ, kondenzátor modell, 1853). A télerősség növekedésével (potenciál változásával) ez az elektrolit fegyverzet több rétegűvé fejlődik (kapacitív áram), ami az elektrokémiai ketős réteg modellekben sorba kapcsolt kondenzátorokként jelenik meg.

Az elektródfolyamatok során is fontos szerepet játszó határfelületi jelenségeket a klaszikus kolloidika tárgyalja (felületi borítottság, adszorpciós izotermák). Az elektromos kettős réteg szerkezetének vizsgálata napjainkra kiegészült a felületen létrehozott, vagy az elektródreakció során képződő, vezető-félvezető vékonyrétegek, polimerfilmek elektrokémiai tulajdonságainak, iontranszport-folyamatainak vizsgálatával. A nanorétegek és nanokompozitok kialakulásának és tulajdonságaik értelmezéséhez azonban már elengedhetetlenek az anyagszerkezeti ismeretek és vizsgálati módszerek (fémek, félvezetők, vezető polimerek szerkezete, vezetésmechanizmusa, az adszorbeálódó részecskék szerkezete és kölcsönhatási lehetősége, felületi spektroszkópiák, modern mikroszkópos technikák, STM, AFM). A többnyire önrendeződő nanoszerkezetekkel a megújuló kolloidika foglalkozik, ami a szilárdtest-fizikával együtt az új határterületi tudományt, az anyagtudományt alkotja.

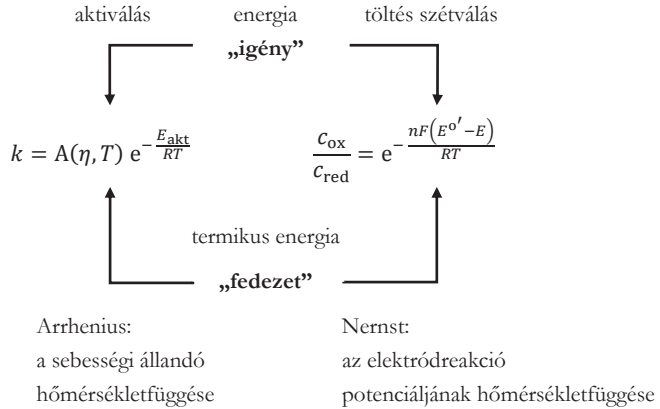
A standard elektródpotenciál-, illetve redoxipotenciál-értékek meghatározása mellett a kémiai energia elektromos energiává alakítása, valamint az ipari méreteket öltő elektroízis szempontjából fontossá vált az elektródfolyamatok sebességének értelmezése és leírása. Ezért az egyensúlyi elektrokémia kiegészült az amúgy is fejlődésbe lendülő reakciókinetikával (az elektródfolyamatok kinetikája).

NERNST egyenletének (1889) látszólag még nincs köze a kinetikához, hiszen nem jelenik meg benne az elektródreakció sebességi állandója:

$$E_e = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \quad (2.2)$$

ahol E_e az egyensúlyi elektródpotenciál, E^o' a formális potenciál, RT a termikus energia, nF az elektromos erő hatására elmozduló töltésmennyiség, c_{ox} és c_{red} az oxidált, illetve a redukált forma koncentrációja.

Legfeljebb tudhatjuk, hogy az egyensúly dinamikus, és az egyensúlyi értéket a katódos és az anódos reakció azonos sebessége alakítja ki. Az egyenlet átrendezésével azonban kiderül, hogy az elektródpotenciál hőmérsékletfüggése mögött éppúgy a Boltzmann-féle energia-eloszlás rejlik, mint az ütközési elmélet sebességi állandójának hőmérsékletfüggésében (ARRHENIUS, 1887) (2.2. ábra)



2.2. ábra: Az ütközési elmélet sebességi állandójának hőmérsékletfüggése és az elektródpotenciál hőmérsékletfüggése mögött egyformán a Boltzmann-faktor rejlik.

TAFEL egyenletében – amit a hidrogénfejlődés sebességének vizsgálata során állított fel (1905) - az egyensúlyi potenciál (E_e) helyett az elektródreakciót indító túlfeszültség jelenik meg ($\eta = E - E_e$), ami az adott felületű elektródon (A) a reakciósebességet kialakító áramot (I) tart fenn:

$$\eta = a + b \lg \frac{I}{A} = a + b \lg j \quad (2.3)$$

A logaritmikus alak ugyan nem hasonlít egy kinetikai egyenlethez, de az átrendezés már sugallja, hogy a reakciósebességgel arányos áramsűrűség (j) - az Ohm-törvénytől eltérően, és a Boltzmann-faktorra emlékeztetően - exponenciálisan függ a túlfeszültségtől, vagyis az aktiválás energiaigényétől:

$$v \sim j \sim e^{-\frac{(a-\eta)}{b}} \quad (2.4)$$

Az elektródfolyamatok kinetikáját megalapozó egyenletet, ami már tartalmazta az elektródreakció sebességi állandójának potenciálfüggését, ERDEY-GRÚZ és VOLMER alkotta meg (1930). A lényegét, az elektron- / töltésátlépés valószínűségét az exponenciális függvény hordozza, míg a makroszkopikus (megelőző és kísérő) folyamatokért a „preexponenciális” k_s tényező a felelős. A katódos és az anódos reakció sebességi állandójában, az exponenciális függvény kitevőjében a töltésátléptetéshez szükséges elektromos munka „ $qU'' = nF(E - E^o')$ ” és a termikus energia (RT) hányadosa mellett szorzó faktorként bevezetik az átlépési tényezőt (α), ami sejtésük szerint az aktiválásban játszik szerepet.

$$k_{\text{red}} = k_s \exp \left[\frac{-\alpha_c nF(E - E^{o'})}{RT} \right] \quad (2.5)$$

$$k_{\text{ox}} = k_s \exp \left[\frac{-\alpha_a nF(E - E^{o'})}{RT} \right] \quad (2.6)$$

A reakciókinetika további fejlődését a kvantummechanika alkalmazása segíti elő. POLÁNYI (és EYRING) a reaktánsok kölcsönhatási (potenciális) energiájának változása figyelembevételével kidolgozza az abszolút reakciósebességi elméletet (1935), mely segítségével az átlépési tényező szerepét is sikerül értelmezni (POLÁNYI-HORIUTI, 1935).

A kvantummechanika alkalmazásával a makroszkopikus fogalmak anyagszerkezeti hátterének elemzésére is lehetőség nyílt. Hiszen az elektron átlépéséhez szükséges potenciál értékét (az aktiválási energia igényt) az alkalmazott fém Fermi-nívója és a redoxirészecske aktuális elektronenergia-szintje (az oxidáció, illetve redukció során szerepet játszó molekulapályája energiája) határozza meg. Az elektronenergia-szinteket is figyelembe vevő, a szilárdtest-fizika és az elméleti kémia ismereteire támaszkodó elméletet MARCUS dolgozza ki (az elektronátlépés elmélete a fluktuáló energiaszintekkel, 1956-65).

Az elektron átlépését követően többnyire instabil termék (többlettöltést hordozó ion, komplexion, gyökkation, gyökanion, gyök) keletkezik. A reakcióképes átmeneti termék reakcióba léphet a környező részecskékkel (pl. peroxidképződés, elektropolimerizáció), vagy további töltésváltozást okozó folyamattal stabilizálódhat. A töltéskiegyenlítődség történhet az elektronátlépés által indukált, kísérő kémiai reakcióval (például proton leadással illetve felvétellel) vagy iontranszporttal (ellenionokkal történő töltéskompenzáció, komplexképződés, csapadékképződés). A folyamatot vízmolekulák felvétele, illetve leadása, valamint az elektródfém felületi átrendeződése kísérheti. A keletkező

termék (teljes vagy részleges) szerkezeti átalakulásához és/vagy relaxációjához vezető lépések száma és mechanizmusa egyszerre fontos az elektródfolyamat reverzibilitása és sebessége szempontjából. A reverzibilitást meghatározó energetikai (termodinamikai) tényező egyúttal kinetikai tényezővé válhat.

A részlépések számbavétele alapján látható, hogy egy elektródfolyamat kinetikai elemzése milyen széles körű ismeretekre támaszkodik. A femtoszekundumos spektroszkópia segítségével, a rendkívül rövid idejű lézerimpulzusok alkalmazásával bebizonyosodott, hogy két részecske között az elektronátlépés rendkívül gyors folyamat, femtoszekundumok alatt játszódik le (ZEWAIL). Ugyanezzel a módszerrel sikerült igazolni az abszolút reakciósebességi elmélet alapját képező, rövid élettartamú átmeneti állapot létezését is (J. POLÁNYI) [2,3]. Valószínűsíthető, hogy a megfelelő potenciálon az elektródfém és a felületén megkötött részecske esetében az elektronátlépés éppolyan gyors, mint gázfázisban, két részecske között. Így a sorozatos reakciók kinetikája értelmében (HINSHELWOOD, SZEMJONOV, BODENSTEIN) az elektródfolyamat során is a leglassabb részlépés válik a sebességet meghatározó tényezővé, ami az elektronátlépést megelőző vagy követő folyamatok közül kerül ki. Ezért a kinetikát és a mechanizmust értelmező elméleti fejlődés mellett elengedhetetlenné vált a részlépések egyedi vizsgálatára is alkalmas kísérleti módszerek fejlesztése.

2.2. A kísérleti módszerek fejlődése

Mivel az adott felületen (A), az egységnyi idő alatt redukálódó vagy oxidálódó részecskék száma (a felületi reakciósebesség, v_{red}) és az átadott vagy átvett elektronok által képviselt töltés mennyisége (áramsűrűség, $j = I/A = Q/At = nF/At$) között Faraday-törvénye nyomán egyértelmű a kapcsolat, az elektródreakció esetében nagyon egyszerű a reakciósebesség meghatározása: Elegendő az áramerősséget mérni.

$$j = \frac{I}{A} = Qv_{\text{red}} = nFv_{\text{red}} = nF \frac{dN_0}{N_A A dt} = nFk_{\text{red}}c_0(0, t) \quad (2.7)$$

Állandó feszültség (potenciál) mellett az áramerősség – idő ($I - t$) görbék, illetve lineárisan változó potenciál esetében az áramerősség - potenciál ($I - E$) görbék tulajdonképpen a részlépésekre vonatkozó összes információt hordozzák, csak ki kell tudni olvasni belőlük.

Az első készülék, ami a monoton változó feszültség függvényében ábrázolja az áramerősséget a HEYROVSKY által kifejlesztett polarográf volt (1922) [4]. Amikor a polarizációs tulajdonsága miatt többnyire katódként kapcsolt - csepegő higany elektród potenciálja eléri a vizsgált anyag (a „depolarizátor”) redukációjához szükséges értéket,

az elektronok átlépését a kapacitív áramhoz képest megnövekvő, majd telítésbe futó áramerősség érzékelteti (katódos áram). A „lépcsős” áramerősség-feszültség függvény matematikai levezetését ILKOVIČ adta meg (1938).

$$I_d = 0,732 nFD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c \quad (2.8)$$

Az egy csepp élettartama (τ) alatt kialakuló pillanatnyi diffúziós áram (I_d) nagyságát az oldatfázisra vonatkozó koncentráció (c , mol/ml), az átlépő töltésmennyiség ($Q = nF$) és a higany áramlási sebessége (m , g/s) mellett a körülményekre jellemző diffúziós állandó értéke (D) határozza meg. Az átlagos áramerősségre, a gyakorlatban alkalmazott mértékegységekkel a (2.9) formában megadott összefüggés adódik, ami egyúttal a polarográfia alapegyenlete:

$$I_{\text{átl}} = 159 nFD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} c \quad (2.9)$$

A polarogramon az anyag minőségét a lépcső helye (a féllépcső-potenciál), míg az anyag koncentrációját a lépcső magassága (a határáram erőssége) kódolja. A polarográfia kezdetben elektroanalitikai célt szolgált. Az elektrokémia elméleti fejlődése mellett az egyre többféle anyag redoxi tulajdonságainak vizsgálata fokozta igényt a kinetikai információk iránt. Ezért fontossá vált a polarogramban rejlő információk kiolvasása, a diffúzióra, az adszorpcióra, a katalitikus hatásra utaló jelek felismerése (HEYROVSKÝ, BRDIČKA, ILKOVIČ). Ezzel párhuzamosan, a polarográfia tapasztalataira alapozva elkezdődött a részlépések vizsgálatára alkalmasabb módszerek fejlesztése is. A továbbiakban csak azokra a metodikákra térek ki, amelyeket munkám során megismerhettem. A fejlődés főbb lépései vázlatosan a következők voltak:

A csepegő higany elektródot felváltják az állandó felületű elektródok (függő higany-csepp, platina, arany és grafit elektródok).

A részlépések, elsősorban a diffúzió elkülönítése reményében széles skálán változtatják a polarizációs sebességet.

A potenciosztatikus mérések esetében fontossá vált, hogy az elektródpotenciál az elektródreakció hatására ne változzon, míg a változó potenciálú mérések során csak a kívánt mértékű és sebességű legyen a változás. Kezdetben egy szabályozó áramkör segítségével, kézzel kompenzálják a munkaelektrod potenciáljának változását, majd megjelenik az elektronikus vezérlésű megoldás, a potenciosztát (HICKLING, 1942).

A munkaelektrod potenciáljának, illetve potenciálváltozásának követése érdekében nempolarizálódó, másodfajú elektródot alkalmaznak referencia-elektrodként, az áramkört pedig egy segédelektrod zárja. Kialakul a háromelektrodos cella.

A gyorsan születő mérési adatok tárolására és megjelenítésére a lassúnak bizonyuló $x - y$ írók helyett tároló oszcilloszkópot használnak (oszcillopolarográfia, HEYROVSKY, RANGLES, SEVCIK).

A feszültség szabályozó egységben a toló ellenállást felváltja a jelgenerátor. A jelgenerátorral meghajtott potenciosztát a lineárisan növekvő potenciál mellett (linear sweep voltammetry) lehetővé teszi a potenciál kezdeti értékre történő visszaállítását, vagyis az áram irányának megfordítását (háromszögjel, single sweep, ciklus), sőt a lineárisan változó potenciál periodikus váltakozását (fűrészfogjel, multi sweep, multiciklus).

Az egyre nagyobb teljesítményű számítógépek egyszerre oldották meg a mérőrendszer vezérlését, a mérési adatok bevitelét, tárolását és megjelenítését, továbbá feldolgozását.

Mindezen fejlesztések együttes alkalmazásával a nyolcvanas években kialakul az elektrokémiaileg aktív anyagok vizsgálatának gyors és informatív módszere, a polarográfiát felváltó ciklikus voltammetria (CV). Ráadásul ez a módszer kiválóan kombinálható a felületi tömegváltozásra rendkívül érzékeny kvarckristály-mérleggel (elektrokémiai kvarckristály nanomérleg, EQCN).

2.3. A részlépésekre vonatkozó információk kiolvasása

2.3.1. A ciklikus voltammetriás válaszfüggvény információtartalma [1]

A csepegő higany elektródról történő áttérés több előnnyel járt. A pozitív potenciál irányába történő elmozdulás lehetővé tette az anódos (oxidációs) folyamatok szélesebb körű vizsgálatát. A szilárd fázissal elkerülhető a függő higanycsepp felszíni áramlásából adódó effektus, amit az aszimmetrikus felületi töltéseloszlás által okozott felületifeszültség-különbség kelt. Ugyanakkor az állandó felületű elektródok esetében sem szabad megelégedezni a felület minőségéről és a felületi változás (átrendeződés) lehetőségéről. Az egykristályoktól eltekintve a felület amúgy sem egységes, mert még a polikristályosság is inhomogenitást okoz. A felület átrendeződése során ráadásul a porozitás is változik, ezért a valós felület sohasem egyezik meg geometriai felülettel.

Áramlásmentes közegben, az állandó felületű elektródok $I - E$ válaszfüggvénye a polarogramhoz képest más lefutású. Határáram (lépcső) helyett árammaximum (csúcs vagy hullám) jelentkezik, mert a részlépések időbeni viszonya a csepegő higany elektródhoz képest megváltozik. A növekvő csepp újonnan képződő felülete először érintkezik az oldat fázissal. Ezért a felület növekedése, a polarizáció, az adszorpció és az anyagutánpótlás (szinte) egyidejű. Az állandó felületen viszont beállhat az adszorpció egyensúly, mire a potenciál a választott polarizációs sebesség ütemében változni kezd.

Ezért a diffúzió valamivel később jut szerephez. Így a voltammogram különböző szakaszaiban más-más részlépés jut domináns szerephez. A voltammetriás áram kezdeti, növekedési szakaszában a felületen adszorbeált részecskék alakulhatnak át (felületi koncentráció, c_i^*), vagyis a diffúzió még nem késlelteti a folyamatot, miközben a potenciál változásával egyre kedvezőbb feltétel alakul ki az elektronok átlépéséhez. Ezért folyamatosan nő az elektródreakció sebessége és az azt érzékeltető áramerősség. A diffúzió akkor lép színre, amikor lecsökken a reaktáns felületi koncentrációja. Ekkor a legnagyobb a diffúzió hajtóereje (a koncentráció-gradiens), hiszen a felület és a tömbfázis koncentráció-különbsége mellett ekkor a legkisebb a diffúziós réteg vastagsága (δ). Hiába nagy azonban kezdeti diffúziósebesség, a részecskék kicserélődése (a termék deszorpciója és az újonnan érkező részecskék adszorpciója) még kedvező energiaszint mellett is időt igényel. A felület közeli réteg elszegényedése miatt a diffúziós rétegvastagság ráadásul fokozatosan nő (nemstacionáriussá váló körülmények). Ezért az anyagutánpótlás sebessége előbb-utóbb csökken. Ezek az ellentétes tendenciájú folyamatok vezetnek az állandó felületű voltammogramokra jellemző árammaximum kialakulásához. A csúcsáramra (I_p) vonatkozó (2.10) összefüggést RANDLES és SEVCIK adta meg (1948), míg a matematikai levezetés NICHOLSON és SHAIN nevéhez fűződik (1964).

$$I_p = 2,78 \times 10^5 n^{3/2} A D_i^{1/2} c_i^*(t) v(t)^{1/2} \quad (2.10)$$

Az elektród folyamat részlépései közül az anyagtranszportot a viszkozitástól függő diffúziós állandó ($D_i(\eta)$), az adszorpciót a felület méretén (A) túl az oldatfázis koncentrációjával arányos felületi koncentráció ($c_i^*(t)$), míg a töltésát lépés sebességét az aktuális potenciáltartomány ($E_v = E_k + \nu t$) eléréséhez szükséges időn keresztül a polarizációs sebesség ($\nu = \Delta E / \Delta t$) képviseli. Az adszorpció mértéke és a diffúziósebesség az alkalmazott elektródfém, illetve az elektrolit-oldat anyagi minősége által ugyan meghatározott, a részlépések sebességének viszonya a polarizációs sebesség változtatásával azonban megváltoztatható. Minél gyorsabban változik az elektródpotenciál (minél gyorsabban alakul ki az elektronát lépés feltétele), annál inkább a sebességet befolyásoló tényezővé válik az anyagutánpótlást biztosító diffúzió. A polarizációs sebesség változtatásával tehát bizonyítható a diffúzió meghatározó szerepe. A Randles-Sevcik-egyenlet alapján a csúcsáram ilyen esetben négyzetgyökösösen függ a polarizációs sebességtől ($\nu \rightarrow \nu^{1/2}$), és azon keresztül (az Ilkovič-egyenletől eltérően) lecsengően, $t^{-1/2}$ függvény szerint változik az idővel.

Ugyancsak lecsengően változik az áramerősség a potenciálugrások kísérletek során is. Ennél a módszernél a potenciál nem lineárisan változik, hanem egy állandó értékről hir-

telen egy másik állandó értékre ugrik, ahol a folyamat sebességét már a diffúzió határozza meg. Az $I - t$ függvényt ebben az esetben a (2.11) Cottrell-egyenlet írja le (COTTRELL, 1902):

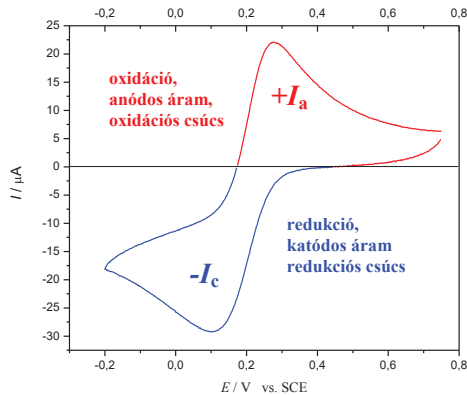
$$I_{dL}(t) = nFAD^{1/2}c^*(\pi t)^{-1/2} \quad (2.11)$$

A ciklikus voltammogram egyik legfontosabb információtartalma az elektródreakció megfordíthatóságára vonatkozik. A háromszögjel egy ciklusnak (periódusnak) felel meg. Mivel a polarizáció egy fél ciklust követően vált irányt (τ), a ciklusidőt (periódusidőt, T) a kijelölt potenciáltartomány ($\Delta E = E_k - E_v$) és a választott polarizációs sebesség határozza meg:

$$\tau = \frac{E_k - E_v}{v} \quad (2.12)$$

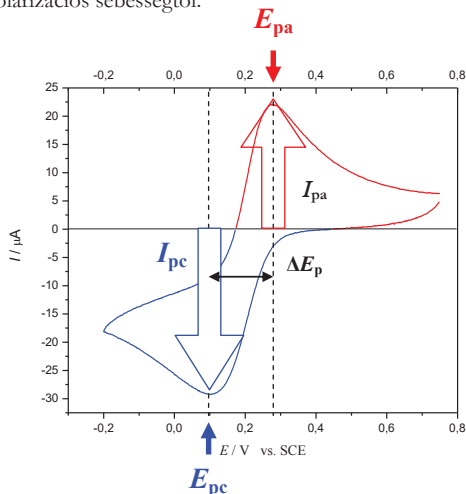
$$T = 2\tau \quad (2.13)$$

Ha az első félciklusban keletkező termék mutat elektrokémiai aktivitást, akkor az áram-irány megfordításakor visszaalakul a kiindulási anyaggá. Válaszfüggvényként ilyenkor egy csúcspár jelenik meg (2.3. ábra). Az áram irányát megállapodás szerint az előjel fejezi ki. A redukció irányába indulva, a katódos (vagy negatív) áram az oxidált forma redukcióját (redukciós csúcs), míg az ellentétes irányban az anódos (vagy pozitív) áram a redukált forma oxidációját érzékelteti (oxidációs csúcs).



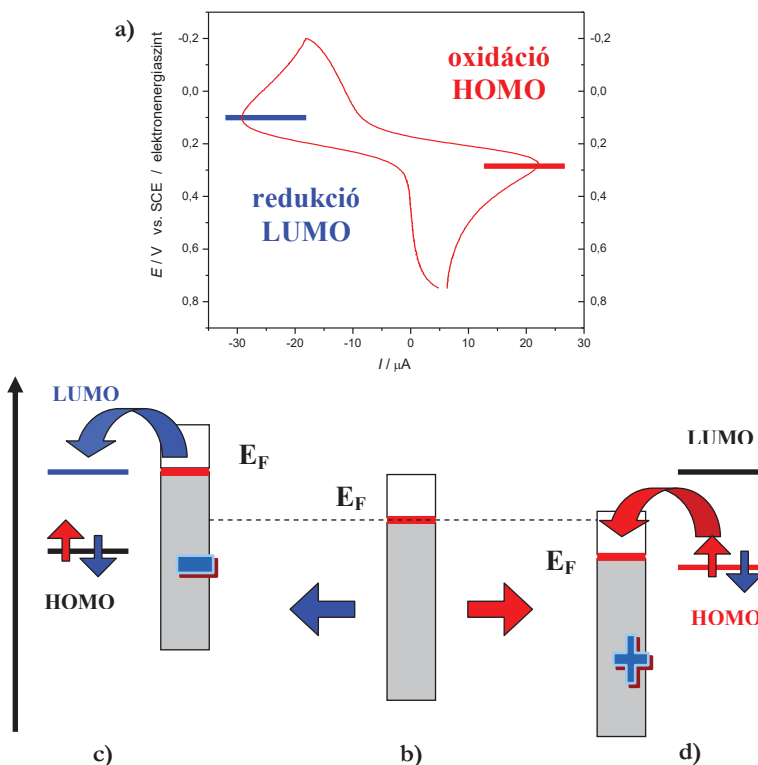
2.3. ábra: Kálium-hexacianoferrát(III) ciklikus voltammogramja. A redukció irányában indítva előbb a redukciós csúcs, majd a polarizáció irányváltásával az oxidációs csúcs jelenik meg.

Az anyagok minőséget az oxidációs és redukciós csúcsáramokhoz (I_{pa} és I_{pc}) tartozó potenciál értékek, a csúcspotenciálok hordozzák (E_{pa} és E_{pc}) (2.4. ábra). A csúcspotenciál független a polarizációs sebességtől.



2.4. ábra: A csúcsáramokhoz tartozó csúcspotenciálok az anyagi minőségre jellemzőek (a 0,5 mol dm⁻³ koncentrációjú K₂SO₄-oldat kálium-hexaciano-ferrátra nézve 0,0015 mol dm⁻³ koncentrációjú, polarizációs sebesség 10 mV s⁻¹).

Kvalitatív szinten a makroszkopikus (termodinamikai) mennyiségek változása mögött rejlő részecske szintű folyamatok is értelmezhetők. Az elektródpotenciál változtatása megfelel az elektronok helyzeti energiája változásának az elektródfémbe. A polarizáció, illetve az elektródreakció során az elektródfém esetében elegendő a legnagyobb energiájú, legfelső betöltött állapot (a Fermi-nívó) változását követni. A voltammogram tengelyeinek felcserélésével a függőleges tengelyre kerülő elektródpotenciál egyúttal a fém elektronok (helyzeti) energiáját érzékelteti (2.5. a) ábra).



2.5. ábra: a) A ciklikus voltammogram tengelyeinek felcserélése: a függőleges tengelyen az elektródfém potenciálja a delokalizált elektronok változó helyzeti energiáját szimbolizálja, a csúcs-áramokhoz tartozó csúcspotenciálok jelölik az oxidált és a redukált forma aktuális molekulapályának energiaszintjét.

b) A piros vonal az elektródfém legfelső (legnagyobb energiájú) betöltött állapotát, a Fermi-nívót szimbolizálja.

c) Redukció: elektronát lépés a negatív potenciálán lévő elektródfém módosított energiájú Fermi-szintjéről az oxidált forma legalsó (legalacsonyabb energiaszintű) betöltetlen állapotára (LUMO-ra).

d) Oxidáció: elektronát lépés a redukált forma legmagasabb energiájú betöltött állapotáról (HOMO-ról) a pozitív potenciálán lévő elektródfém legalacsonyabb energiájú, betöltetlen állapotára.

Pozitív potenciálán, a változatlan számú atomtörzs a kevesebb elektront jobban, negatív potenciálán a több elektront kevésbé vonzza. Ennek megfelelően a Fermi-szint negatív potenciálán emelkedik, pozitív potenciálán pedig süllyed. (2.5. b, c, d) ábra).

A polarizálódó elektród tulajdonképpen letapogatja, hogy milyen módosított Fermi-szintnél válik kedvezővé az elektronátlépés az elektródfém és a redoxi-részecske között. A reaktáns (többnyire komplex) ionok vagy molekulák – hacsak nem párosítatlan elektronnal rendelkező gyökök, vagy gyökionok – kovalensen telített részecskék. Ezért a redukció során további elektront csak a legalacsonyabb betöltetlen állapotba (a LUMO-pályára) vehetnek fel, amit tiltott sáv választ el a részecske legmagasabb betöltött állapotától (a HOMO-pályájától) [5]. Ezért igényel aktiválási energiát az elektródreakció is, amit a potenciál változtatásakor az elektromos munka fedez.

A redoxirészecskék esetében a csúcsáramokhoz tartozó csúcspotenciálok jelölik az oxidált és a redukált forma aktuális molekulapályának energiaszintjét (E_{pc} a LUMO-ét, míg E_{pa} a HOMO-ét). Amíg a potenciál negatív irányba történő növelése során, az elektródfém módosított Fermi-szintje - a termikus energia (RT) segítségével már legyőzhető tartományban - nem közelíti meg az oxidált forma LUMO-pályájának energáját, nem történhet elektronátlépés (2.5. c) ábra). Az ellentétes irányban, a polarizáció megfordulásakor az elektródfém legalsó, betöltetlen állapotának olyan energiaszintre kell süllyedni, hogy a redukált forma HOMO-pályájáról (a termikus energia segítségével) már kedvezővé váljon az elektronátmenet (2.5. d) ábra). A makroszkopikus (termodinamikai) mennyiségek anyagszerkezeti megközelítése lehetővé teszi a hidrogén elektródra vonatkoztatott relatív energiaviszonyok valós (abszolút) elektronenergia-szintekkel történő összehasonlítását is. A spektroszkópiában és a szilárdtest-fizikában az elektronok energiáját a „vákuumszinthez”, a szabad elektron energiájához viszonyítják. A Pt-H elektród kilépési munkájának, és ezzel a vákuumszint átlagos értékének 4,4 eV feleltethető meg [6]. Ezáltal a standard hidrogénelektrod 0 V-nak választott potenciálja -4,4 eV.

Amíg az egyszerű ionok (egycentrumos szerkezetek) és a komplexionok esetében egyetlen elektron át lépésével is stabil termék alakul ki, a molekulák, összetett ionok esetében reakcióképes, vagyis további átalakulásra hajlamos átmeneti termék keletkezik. A gyökion vagy gyökkation további elektron leadásával-felvételével (több elektronos reakció), vagy proton leadásával illetve felvételével stabilizálódik. A kísérő reakciók közben teljes szerkezeti átrendeződés következik be. Az elektródreakció megfordíthatósága a részlépések termodinamikai vagy kinetikai gátoltságától függ. A ciklikus voltammetriás válaszfüggvény lefutása a reverzibilitás-irreverzibilitás mértékére vonatkozó információt is hordozza. A görbék szimmetriája, és ezzel az elektródreakciók reverzibilitása két szélsőséges eset között széles tartományban változik.

Az egyik véglet, amikor a vizsgált potenciáltartományban nem jelenik meg az oxidációs vagy redukciós csúcs párja. Ilyen esetben a termék nem alakul vissza, az átalakulás irreverzibilis. Ez a kémiai irreverzibilitás esete.

A másik véglet, amikor az oxidációs és redukciós csúcs tökéletes tükörképe egymásnak. Nemcsak a görbék lefutása szimmetrikus, hanem az oxidációs és redukciós csúcspotenciálok is megegyeznek. Ilyen, úgynevezett felületi ciklikus voltammetriás függvény alakul ki, amikor az elektródreakció sebességének kialakulásában az adszorpció mellett a diffúzióknak nincs szerepe. A csúcsáram levezetése során ilyenkor, a Langmuir-feltételek teljesülése esetén Fick II. törvénye helyett az adszorpciós egyensúlyt kell figyelembe venni. Ezért a csúcsáram képletében a diffúziós együttható helyett a felületi borítottság (Γ) jelenik meg:

$$I_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} A \Gamma v \quad (2.14)$$

A részlépések elkülönítése, az adszorpció- illetve diffúzió-függés bizonyítása érdekében a (2.14) egyenlet alapján fontos információ, hogy a felületi hullám kialakulása esetében a csúcsáram nem gyökösen, hanem lineárisan változik a polarizációs sebességgel. A polarizációs sebesség változtatásával, és az $I_p - v$ függvény ábrázolásával a felületi és a diffúziós hullámok megkülönböztethetők egymástól.

Ideális esetben a csúcsáram félértékénél ($I_p/2$) a csúcscsúcsélesség is megadható:

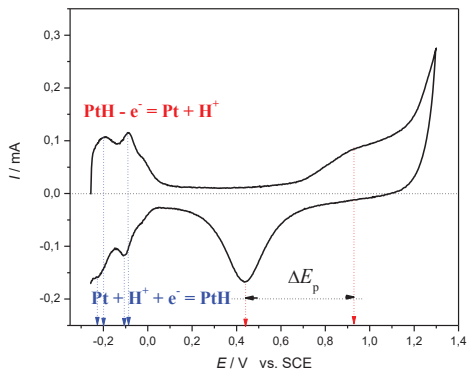
$$\Delta E_{I_p/2} = 3,53 \frac{RT}{nF} = \frac{90,6}{n} \text{ mV, } 25^\circ\text{C-on} \quad (2.15)$$

Minél meredekebben változik a függvény, minél keskenyebb a görbe, vagyis minél inkább csúcs a hullám, annál szűkebb potenciáltartományra terjed ki az aktiválás, annál kisebb szerepe van a termikus energia által okozott fluktuációnak.

Az adszorbeált részecskék között ébredő vonzó vagy taszító jellegű kölcsönhatás (Frumkin-féle effektusok) jelentkezése a csúcscsúcsélesség csökkenéséhez, illetve a csúcs kiszélesedéséhez vezet. A görbék szimmetriájának sérülése, illetve a csúcspotenciálok távolodása pedig az adszorpciós egyensúly sérülését, a diffúzió megjelenését jelzi.

Az elektródreakció diffúziós viszonyok között is lehet reverzibilis. Ilyenkor az oxidációs és redukciós hullám szimmetrikus marad, de a csúcspotenciálok eltolódnak egymástól (2.3. ábra). A Randles-Sevcik-egyenlet levezetése alapján a csúcspotenciálok távolsága reverzibilis esetben ~ 60 mV. A csúcspotenciálok távolságának növekedése, csak az egyik csúcs alakjának változása, torzulása, az elektrokémiai irreverzibilitást jelzi. Nagyobb a valószínűsége a reverzibilis átalakulásnak, ha a reaktáns alkotó részecskék

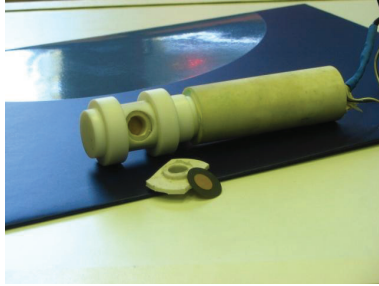
száma és kapcsolata a reakció során alapvetően nem változik, mint például a hexacianoferrát(II-III)-ionok esetében (2.3. ábra). A hidrogén reverzibilis felületi hulláma mellett az oxigén (elektrokémiai értelemben vett) irreverzibilis viselkedése az oxigén redukciója során elbomló, peroxid típusú közti termék nehézkes újraképződésére vezethető vissza (2.6. ábra).



2.6. ábra: A két végletez közeli állapotok híg perklórsav-oldat voltammogramján. A hidrogén reverzibilis felületi hulláma és az oxigén elektrokémiai értelemben irreverzibilis válaszfüggvénye. Az összetartozó hullámok csúspotenciáljai között a hidrogén esetében nagyon kicsi, az oxigén esetében nagyon nagy a különbség (platinázott platina felületen, 0,1 mol dm⁻³ koncentrációjú HClO₄-oldatban, 0,1 V s⁻¹ polarizációs sebességgel).

2.3.2. A frekvencia (EQCN) görbék információtartalma [1]

Diffúziós viszonyok között a ciklikus voltammetriás válaszfüggvény nem alkalmas a felületen lejátszódó folyamatok elemzésére. Az adszorpcióról, deszorpcióról, elektrokémiai leválásról, illetve oldódásról, továbbá az ellenionok megkötődése vagy leválása által előidézett töltéskompenzációról bizonyító erejű információ csak a felületi változásokra érzékeny mérési módszerekkel szerezhetők. Ilyen a felület közeli réteg törésmutatójának változását az áthaladó lézersugár elhajlásával kimutató PBD technika, és a felületi tömegváltozásra érzékeny elektrokémiai kvarckristály-nanomérleg (EQCN). Mindkettő kombinálható a ciklikus voltammetriával. Mivel kísérleteinket az elektrokémiai kvarckristály nanomérleggel végeztük (2.7. ábra), a továbbiakban csak ennek alkalmazására térek ki.



2.7. ábra: Az Elektrokémiai Kutatólaboratóriumban létrehozott és szabadalmaztatott kvarc-kristály-nanomérleg. A kerámia csőbe zárt nagyfrekvenciás rezgést keltő elektronika a teflonból készített mérőfejjel. A kifutó vezetékek a feszültségforráshoz, a potenciosztáthoz, és a frekvenciamérőhöz csatlaknak (ld. még 2.10. ábra).

Az EQCN működése az inverz piezoelektromosság jelenségén alapul. A megfelelő, ún. AT-vágású kvarckristályt kondenzátor lemezek közé helyezve, nagy frekvenciájú váltakozó feszültség hatására rezgésbe jön. Ezt a jelenséget alkalmazzák a távolságmérésre használatos ultrahangos adó-vevő készülékekben (orvosi diagnosztikai készülékek, víz alatti felszín feltérképezése). Rezonancia frekvencián, amikor a kristályt az akusztikus sajátrezgésének frekvenciáján (f_0) gerjesztik, a kristályban állóhullámok alakulnak ki. Méghozzá csak olyanok, melyekre teljesül az a feltétel, hogy a hullámhossz felének ($\lambda/2$) egész számú többszöröse (n) éppen a kristály vastagságával (L_k) egyezik meg:

$$n \frac{\lambda}{2} = L_k \quad (2.16)$$

A translációs akusztikus hullámok terjedési sebességét (v_{tr}) a kvarc sűrűsége (ρ_k) és nyírási rugalmassági modulusza (μ_k) határozza meg ($v_{tr} = (\mu_k/\rho_k)^{1/2}$). A hang sebessége ugyanakkor kifejezhető a frekvencia (f_0) és a hullámhossz (λ) szorzatával is ($v_{tr} = f_0 \lambda$). Alapállapotban ($n = 1$), a kristályban - a rezgő húrhoz hasonlóan - fél állóhullám alakul ki ($n = 1$ esetén $\lambda/2 = L_k$, illetve $\lambda = 2L_k$). Ezek felhasználásával a kristály saját frekvenciáját, az anyagi állandókon kívül, csak a lapka vastagsága határozza meg:

$$f_0 = \frac{v_{tr}}{\lambda} = \frac{v_{tr}}{2L_k} = \frac{\left(\frac{\mu_k}{\rho_k}\right)^{1/2}}{2L_k} \quad (2.17)$$

Az elektrokémiai alkalmazás ezen az egyszerű összefüggésen alapul. Ha anyag megkötődése vagy felvitele miatt a kristály vastagsága megváltozik, a kialakuló állóhullám hullámhossza az új vastagsághoz igazodik, ami a (jó közelítésben) változatlan hangsebességen keresztül a frekvencia változásához vezet. A kristály, a felületén (A),

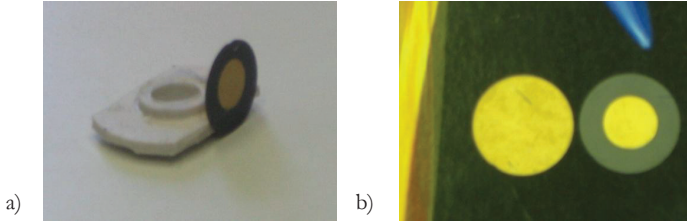
vékony és egyenletes vastagságú rétegben (δ) megkötődő, hasonló akusztikus tulajdonságú anyaggal együtt úgy viselkedik, mintha egy vastagabb lapka ($L_k + \delta$) jönne, a fordított arányosság miatt ($f_0' = v_{tr} / 2(L_k + \delta)$)

kisebb frekvenciájú rezgésbe ($f_0' < f_0$). A frekvenciaváltozást az anyagi állandókkal és a saját frekvenciával kifejezve a (2.18) egyenlet adja meg:

$$\Delta f = -2f_0^2 (\mu_k \rho_k)^{-1/2} \quad (2.18)$$

Mivel a vastagság növekedése tömegváltozást (Δm) is jelent, szükségeszerű, hogy a kristály frekvenciaváltozása a felületi tömegváltozással is arányos, csak ellentétes tendenciájú ($\Delta f \sim -\Delta m / A$).

Az elektrokémiai vizsgálatokhoz a kondenzátor lemezeket alkotó fémrétegeket általában párologtatással viszik fel a kristálylapka két oldalára (2.8. a) és b) ábra).



2.8. ábra: Az aranyozott kvarckristály-lapka a) vastagsága, b) munkafelülete és piezoelektromosan aktív felülete.

A vékony fémfilm-réteg együtt rezeg a kristállyal. A 2.8. b) ábrán látható, hogy fémborítottság a lapka két oldalán nem egyforma. A kisebb felületű fegyverzet a piezoelektromosan aktív felület. Míg a teljes felületet befedő (arany vagy platina) réteg egyúttal a munkaelektrod szerepét is betölti. Az elektródreakció során ezen történik a felületi tömegváltozás (2.9. ábra).



2.9. ábra: Összeszerelt mérőfej. A kristálylapkát rögzítő teflon és szilikon gumi elemek csak a piezoelektromosan aktív felületnek megfelelő, 0,4 cm²-nyi területet hagyják szabadon.

A kristály akusztikus rezgését a folyadékfázis valamelyest csillapítja. A frekvenciaváltozás a kristálylapka saját frekvenciájával kifejezve négyzetgyökösen függ a folyadék sűrűségétől (ρ_f) és viszkozitásától (η_f):

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \left(\frac{\rho_f \eta_f}{\pi \rho_k \mu_k} \right)^{1/2} \quad (2.19)$$

Az elektródreakció hatására bekövetkező felületi tömegváltozás és az általa okozott frekvenciaváltozás közötti összefüggést a Sauerbrey-féle egyenlet írja le:

$$\Delta f = -C_f \frac{\Delta m}{A} \quad (2.20)$$

C_f az integrális érzékenységet jelöli, aminek a pontos értékét kalibrációval kell meghatározni. Az előjel jelzi, hogy a változás tendenciája ellentétes irányú: A frekvencia csökkenése a felületen bekövetkező tömegnövekedést, növekedése pedig a tömegcsökkenést érzékelteti.

Az EQCN alkalmazása során a kristálylapka egy rezgőkör (LC) kondenzátorának dielektrikuma, mely rezgésének változását frekvenciamérővel követjük (2.10. ábra). Közben a munkaelektrodként is üzemelő réteg potenciálját a potenciosztát, a polarizációs sebesség ütemében változtatja. Így az elektrokémiai reakció lejátszódása során, az áramerősség változásával párhuzamosan a kristály frekvenciájának változását is követjük a potenciálváltozás, tulajdonképpen az idő függvényében. A két függvényt a számítógép mérőprogramja egyszerre jeleníti meg (2.11. ábra).

Mivel a felületi tömegváltozás az áthaladt töltésmennyiséggel is arányos, az átrendezett Sauerbrey-féle egyenlet mellé felírható Faraday-törvénye is:

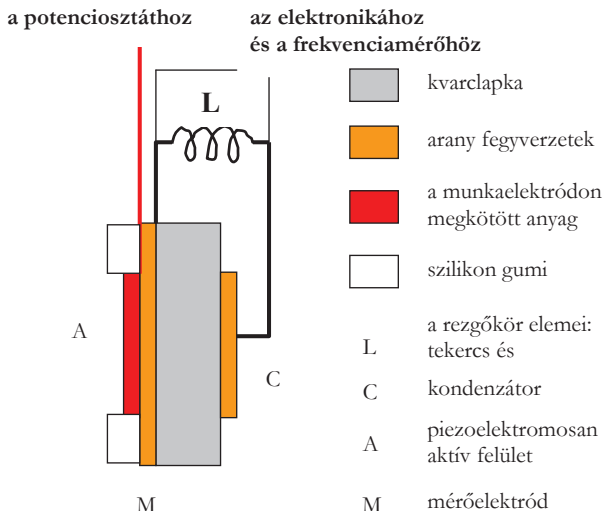
$$\Delta m = \frac{A \Delta f}{C_f} \quad (2.21)$$

$$\Delta m = \frac{MQ}{zF} \quad (2.22)$$

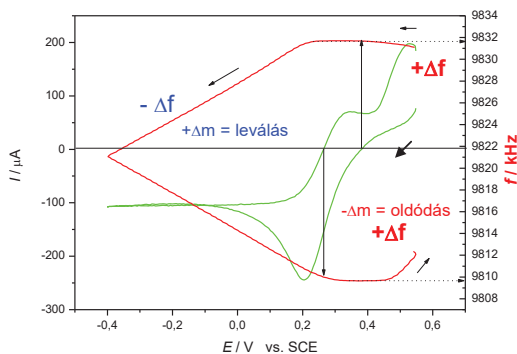
Egyenlővé tétel ($\Delta m = A \Delta f / C_f = M Q / zF$) és átrendezés után megjelenik az EQCN függvények fontos információtartalma: A frekvenciaváltozás (Δf) és az áthaladt töltésmennyiség (Q) ismeretében meghatározható a felületre leváló, bekötődő, vagy a felületről távozó anyag moláris tömege, pontosabban látszólagos moláris tömege (M):

$$M = A \frac{zF}{C_f} \frac{\Delta f}{Q} = C \frac{\Delta f}{Q} \quad (2.23)$$

ahol $C = A zF / C_f$.



2.10. ábra: A kristálylapka egy rezgőkör (LC) kondenzátorának dielektrikuma, mely rezgésének változását frekvenciamérővel követjük.



2.11. ábra: Ciklikus voltammogram a felületi tömegváltozást érzékelhető frekvenciaváltozással. A redukciós szakaszban végig csökken a frekvencia, ami felületi tömegnövekedést szimbolizál. Az oxidációs csúcsok megjelenésétől átmenetileg stagnál, majd növekedésnek indul a frekvencia.

A töltésmennyiség az aktuális csúcsra vonatkozó görbe alatti területből számítható:

$$Q = \int I \, dt \quad (2.24)$$

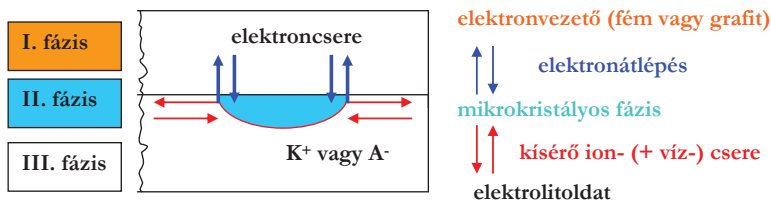
Az integrálás vagy része a mérőprogramnak, vagy az $I - E$ függvény $I - t$ transzformációja után végezhető el. A látszólagos moláris tömeg kiszámítása Δf ismeretében a (2.23) egyenlet segítségével történhet numerikusan, vagy grafikusan. Az utóbbi esetben a frekvencia változását az áthaladt töltés függvényében ábrázolva, az egyenes szakaszok meredekségéből a moláris tömeg számítható. A kapott érték azért csak látszólagos, mert a leváló vagy megkötődő, illetve távozó részecskével, vagy részecske mellett az esetek többségében vízmolekulák mozgásával is számolni kell. Szerencsés esetben a felületi tömegváltozást okozó részecske minősége meghatározható, illetve a rendszer összetételének ismeretében egyértelművé tehető.

III. RÉSZ - IRODALMI ÁTTEKINTÉS

3.1. Az ittrium-hexacianoferrát(II)-réteggel kapcsolatos irodalom

3.1.1. Mikrokrisztályok elektrokémiája

Az elektronvezető (fém, grafit) felületére felvitt, vagy a felületen kialakított, az elektro-litban nem, vagy rosszul oldódó mikrokrisztályos rétegek az elektrolittal érintkezve há-romfázisú rendszert alkotnak. Az ilyen rendszerek esetében a bevezetőben részletezett részlépések módosulnak, illetve továbbiakkal egészülnek ki. A redoxifolyamat általában a három fázis találkozása mentén játszódik le, a fémes (I.) és a mikrokrisztályos (II.) fázis közötti elektronátlépéssel, illetve ezzel egy időben a mikrokrisztályos (II.) és az oldat (III.) fázis közötti ioncserevel (3.1 ábra) [7].



3.1. ábra: Három fázisból álló (módosított) elektród sematikus rajza. A redoxifolyamat a három fázis határán játszódik le. Az elektródfém (I. fázis) és a mikrokrisztályos anyag (II. fázis) elek-roncsereje során keletkező töltéstöbbletet az elektrolitoldat (III. fázis) és a mikrokrisztályos anyag között egyidejűleg lejátszódó ioncsere kompenzálja. A töltéskiegyenlítődést követően kezdődhet a folyamat előlről.

Mivel a mikrokrisztályos fázisban a redoxicentrumok helyhez kötöttek, nem vesznek részt sem diffúzióban, sem adszorpcióban. Ugyanakkor megnő az elektronátlépést követő részlépések jelentősége, reakciósebességet befolyásoló hatása. Hiszen az elektroneutralitás fenntartása érdekében az ellenionoknak nemcsak a határfelülethez kell vándorolniuk (folyadék fázisú transzport, diffúzió / migráció), hanem szükség (és lehetőség) esetén a mikrokrisztályos rétegbe is behatolnak (a szilárd fázisú diffúzió / migráció az interkaláció esetében). Számolni kell továbbá az oldószer-molekulák (víz-molekulák) szilárd fázisba, vagy szilárd fázisból történő mozgásával is, ami többnyire a vándorló ionokkal együtt történik. Különösen a d-mező elemei esetében nem hagyható figyelmen kívül a réteg helyhez kötött kationjainak vízmolekulákkal történő komplex-képzése. Növeli a részlépések számát, ha az oxidált és redukált forma kristályszerkeze-

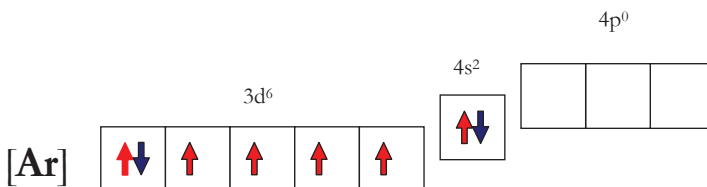
te eltérő, mert ebben az esetben még szilárd halmazállapotú fázisátalakulással is számolni kell. A szerkezetváltozás akár jelentős energia igényét az elektrosztatikus erők munkája fedezi. Mikrokristályos vékonyréteg leválasztása esetén a lassú gócképződés és a gyors gócnövekedés is növeli az eredő sebességet kialakító részlepek számát.

3.1.2. Az ittriumról

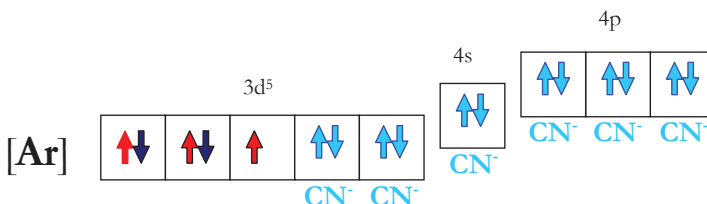
Bár az ittrium a vassal együtt - a d-mező elemeként - az átmeneti fémek csoportjába tartozik, kémiai tulajdonságai nagyon eltérnek egymástól. Az ittrium jellemzően +3-as oxidációs állapotban fordul elő, és a telített (kripton) elektronszerkezetű ionja - az alumíniumhoz hasonlóan és a vassal ellentétben - nem mutat redoxiaktivitást. A nagy iontöltés, az üres d-pálya és ezzel a d-elektronok taszításának hiánya látszólag kedvező feltételeket teremt ligandumok megkötésére. Ezért meglepő, hogy ennek ellenére kicsi a komplexképző hajlama, ami az ittriumionnak a kis spinszámú vas(III)-ionhoz viszonyított közel kétszer akkora méretének tulajdonítható ($r_{\text{ion}}(\text{Fe}^{3+}) = 55 \text{ pm}$, $r_{\text{ion}}(\text{Y}^{3+}) = 90 \text{ pm}$) [8]. Kristályrácsba zárva azonban mégis változatos kölcsönhatásra lehet hajlamos, mert számos „egzotikus” tulajdonságot hordozó kristály fontos alkotórésze. Ilyen például a képcsövek piros színt emittáló anyaga, a világító diódák félvezetőkristálya, a Nd-YAG szilárdtest-lézer kristálya, a mikrohullámú szűrő $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ -összetételű gránátja, az $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ összetételű magas hőmérsékletű szupravezető („YBCO”) anyaga [8]. Azért komplexei is ismeretesek: Valószínűsíthetjük, hogy az ittriumionhoz vizes közegben 8 vízmolekula kapcsolódik, míg az $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3]^{2-}$ -ionban az Y^{3+} -ionok koordinációs száma 10 [8].

3.1.3. A hexacianoferrátok

Az Fe^{2+} - és Fe^{3+} -ionok (mint Lewis-savak) a cianid ionokkal (Lewis-bázisokkal) nagy stabilitású, oktaéderes szerkezetű komplex-ionokat alkotnak, melyekben az összetartó erők kovalens és elektrosztatikus jellegűek. A vas(II-III)-ionok és az „erős terű” cianidionok elektronjai közötti taszítás a vasionok d-elektronjainak párosodásával csökken, ezáltal kis spinszámú komplexion jön létre [8]. A $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ion esetében azonban még így is marad egy párosítatlan elektron (3.2. a-b) ábra).



3.2. a) ábra: A vasatom nagy spinszámú elektronszerkezetének cellás ábrázolása, összehasonlítá-sul a kis spinszámú komplex kialakulásához.



3.2. b) ábra: A hexacianoferrát(III)-ion kialakulása során kis spinszámú komplex-ion keletkezik, de még marad egy párosítatlan elektron.

A hexacianometalátok esetében általánosan is igaz, hogy a redoxireakció során csak a központi ion töltése, illetve oxidációs állapota változik, míg a komplexion szerkezete változatlanul oktaéderes marad. Az elektrosztatikus erő csökkenése a datív kötések miatt nem veszélyezteti a komplex stabilitását, ezért a kálium-hexacianoferrát(III), és általában a cianid-komplexek redoxi-átalakulása szerkezeti szempontból reverzibilis. A hexacianoferrát(III-II)-ionok esetében a standard redoxipotenciál a vas(III-II)-ionok akvakomplexéhez képest +0,77 V-ról, +0,24 V-ra tolódik.

A hexacianoferrát(II-III)-ionok átmeneti fémekkel alkotott vegyületei további érdekes séget hordoznak. Tipikus képviselőjük és egyúttal alap vegyületük a kék tinta egykori alapanyaga, a „Berlini-kék” (az angol irodalomban Prussian blue). Ennek két változata ismeretes: Az $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ összetételű, vízzoldhatatlan, és a $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ ösz-szetételű valamivel jobban oldódó forma [9-15]. A „Berlini-kék” - különleges szerke-zetének köszönhetően - a szervesetlen vegyületek között ritka, félvezető tulajdonsággal rendelkezik. Ez arra enged következtetni, hogy az elektroneloszlás folytonossá válik a kristályban. Az elektrosztatikus vonzás mellett a datív kötés nemcsak a komplex iono-kon belül, hanem a fém- és komplexionok között is kialakul. Ezáltal maguk a komp-lexionok is ligandumokká válnak.

A cianidion kis mérete ellenére bifunkciós ligandumként viselkedhet, mert a nemkötő elektronpárok miatt mindkét atomja képes a vasionokkal datív kötést kialakítani. A szén-

atom által felkínált kötés a karbonilok Fe-C kapcsolatára emlékeztet („karbonil típusú C”), hiszen a cianidion izoelektronos a szén-monoxid molekulával. A nitrogén oldaláról változatosabb a helyzet. Bár a vasionok oldatban nem képeznek komplexet az ammónia-molekulákkal, a porfín-váz (kovalens kötésekkel összetartott) pirrol-nitrogénjeivel azonban igen (vas-porfirin komplexek, HEM, hemoglobin, mioglobin, citokrómok). A Berli-ni-kék kristályrácsában, ahol a nitrogénatomok már éppúgy helyhez kötöttek, mint a HEM-ben, a vas(III)-ionok a nitrogénatomok nemkötő elektronpárján keresztül kölcsönhatásba léphetnek az oktaéderesen elhelyezkedő $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ komplexionokkal, ezáltal egy datív kötés hálózattal rendelkező, polimer jellegű, térhálós szerkezet jöhet létre. A komplexionok az elektronok hova tartozását illetően nem maradnak önálló sziget-etek. A komplexionokban 7 centrumra „lokalizálódó” elektronszerkezet a kristályrács-ban megjelenő kölcsönhatás nyomán sávszerkezetté fejlődik, melyben az elektromos erőter hatására lehetővé válik az elektronok komplex ionról, komplex ionra történő átlé-pése és ezzel a kristályban rétegről-rétegre történő vándorlása (p-típusú vezetés). A komplex-polimer a kristályrácsban tovaterjedő redoxireakció nyomán válik félvezetővé.

3.1.4. A sokmagvú komplex rendszerek, metal-hexacianoferrátok

Többek között a redoxi aktivitással összefüggő elektromos vezetésnek köszönhető, hogy az átmeneti fémek hexacianometalát típusú vegyületei, különösen a metal-hexacianoferrátok az elektrokémiai kísérletek kedvelt és intenzíven vizsgált anyagai [9-38]. Számos közlemény számol be olyan „Berlini-kék” típusú vegyület vizsgálatáról, amelyben a Fe^{3+} -ionokat más-más fémionnal helyettesítették. A háromértékű fémio-nok közül ilyen például az In^{III} [16-21], Cr^{III} [22], V^{III} [23], illetve a kétértékűek közül a Cu^{II} [24-29], Co^{II} [20, 27, 30, 31], Ni^{II} [20, 32-35], Cd^{II} [13], Pt^{II} [36], és Pd^{II} [37, 38]. Ezek a vegyes oxidációs állapotú, többmagvú komplexek könnyen leválaszthatók, olykor spontán is leválnak az elektródfém felületére, és széles potenciáltartományban mutatnak redoxi aktivitást, elsősorban a $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -ionok átalakulásnak köszönhetően. A komplexionok nagy stabilitásából következik, hogy a központi ion töltésváltozását az elektroneutralitás biztosítása érdekében az elektrolit-oldat ionjainak, elsősorban kat-ionjainak transzportja kíséri. A redukált (Fe^{II} -tartalmú) forma oldhatósága általában kisebb, míg az oxidált formák jobban oldódnak [39, 40].

A kísérleti tapasztalatok szerint a leváló réteg általában nem egységes anyag. Összetétele függ az elektrolit-oldat komponenseinek arányától, a leválasztás módjától (kémiai vagy elektrokémiai, potenciosztatikus vagy ciklikus leválasztás), és a kezdeti potenciáltól.

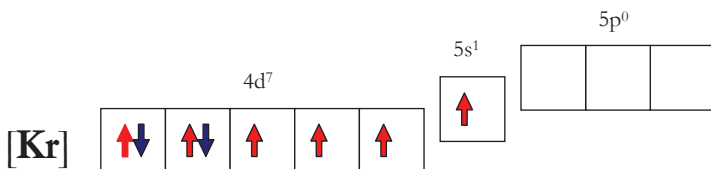
Gyakorlati jelentősége elsősorban a nagy stabilitású, vagyis oldhatatlan, és minél jobban vezető felületi rétegeknek lehet. Alkalmazási területük széles körűvé válhat. A színes rétegek reverzibilisen változtatják színüket a redoxi folyamat során, ezért alkalmazhatók elektronikus kijelzőknek. Alkalmask lehetnek vezető felületi rétegek, vagy galvánelemek töltést tároló rétegének kialakítására. Reverzibilis redoxi átalakulásuknak köszönhetően alkalmazhatók kémiai és elektrokémiai folyamatok katalizátorai-ként (elektrokatalízis). Kationok szelektív megkötésének, kivonásának, illetve feldúsulásának az analitikai alkalmazásokon túl környezetvédelmi szerepe is lehet. Ilyen jelentőségűek például azok a közelmúltban történt részletes kísérletek, melyek az UO_2^{2+} - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ összetételű rétegek kialakulását és oldódását vizsgálták [41].

3.2. A ruténium-triklorid – polipirrol nanokompozittal kapcsolatos irodalom

3.2.1 A ruténium-trikloridhoz kapcsolódó irodalom

A ruténium és vegyületei egyre fontosabb szerepet töltenek be a katalízis legkülönbözőbb területén (homogén-, heterogén katalízis, elektro- és fotokatalízis [42-44]. A katalitikus aktivitás a ruténium rendkívül változatos, reverzibilisen változó oxidációs állapotaira, nagy fokú komplexképző hajlamára és a vegyületei között megjelenő felfező tulajdonságra vezethető vissza. Ezen tulajdonságok végső soron az aktuális ruténium részecskék (atomok, különböző oxidációs állapotú ionok) elektronszerkezetéből következnek. Bár a ruténiumatomok külső (vegyérték-) elektronjainak száma a vasatomokéval megegyezik (egyenként 8-8), mint ismeretes, a periódusos rendszerben megszokott oszlopon belüli tendenciától eltérően a ruténium inkább a platinafémekkel mutat rokonságot.

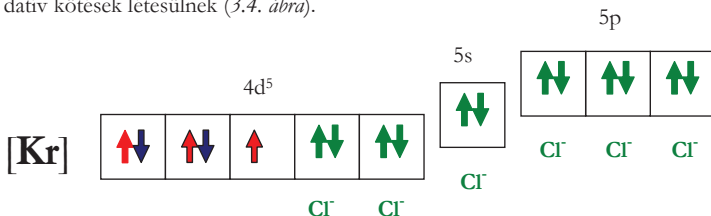
A ruténium egyik elektronszerkezetből következő érdekessége a változatos mágneses viselkedés. A különböző anyagokban megjelenő para- és ferromágneses tulajdonságok mellett a néhány atomnyi vastagságú ruténium nanoréteg mágneses rezisztenciát mutat (magnetoresistive layer). Ezért kiváló elválasztó réteget képez a memórialemezekben a ferromágneses rétegek között (nonmagnetic metal layer) [45]. Ez csak úgy értelmezhető, hogy ebben a nanorétegben a ruténiumatomok kapcsolódása során az atomtörzsön nem marad párosítatlan elektron. A szilíciumhoz hasonlóan, mintha mind a négy párosítatlan elektronjával kötne, ezáltal a d-alhéj elektronjai is részt vennének a „vegyértéksáv” kialakulásában (3.3. ábra).



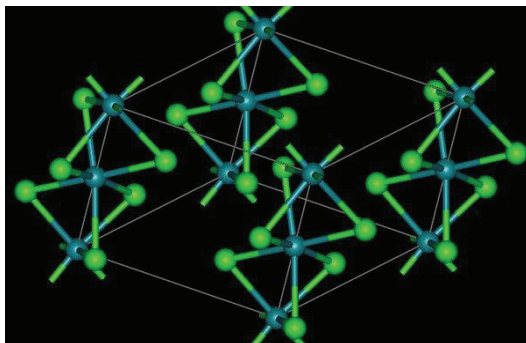
3.3. ábra: A ruténiumatom elektronszerkezetének cellás ábrázolása.

A négy elektronnal történő (kovalens, vagy kovalensbe hajló) kötés érthetővé teszi, hogy a ruténium vegyületei közül miért éppen a +4-es oxidációs állapot tűnik a legstabilabbnak (pl. RuO_2). Az átmenetifém-kontrakciót okozó nagy magvonzás nemcsak az atom- és ionátmérőben, a nagy sűrűségben, a fémekhez mérten nagy elektronegativitásban ($\text{EN} = 2,2$) nyilvánul meg. A nagy atom-ion térerőnek, illetve potenciálnak köszönhetően a ruténiumnak nagy a komplexképző hajlama is, ami többek között például a halogénnel alkotott vegyületek változatos kötésviszonyában és kristályszerkezetében nyilvánul meg (α - és β - RuCl_3) [46].

A vas halogenidjeihez képest a ruténiumnak létezik nem ionrácsos, polimer jellegű halogenidje is. A pirrollal alkotott nanokompozit előállításához a ruténium-triklorid fekete színű, vízben és apoláris oldószerben egyaránt oldhatatlan α -módosulatát használtuk, ami stabilabb a sötétbarna β -módosulatnál. Az összegképlet azonban még annyira sem sejteti a kristály szerkezetét, mint egy ionrácsos vegyület esetében. A képzeletbeli RuCl_3 -egységek között ugyanis (a ruténiumion betöltetlen $4d, 5s, 5p$ pályái és a klóratomok nemkötő elektronpárjai által) mindkét módosulatban datív kötések létesülnek (3.4. ábra).

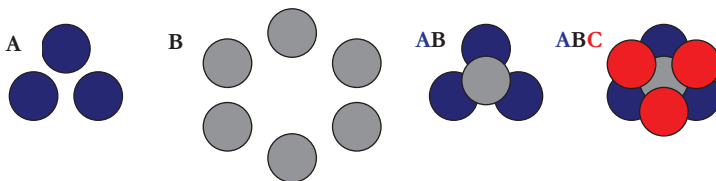
3.4. ábra: A RuCl_6^{3-} „komplex-egységek” kialakulása

A ruténium nagyfokú komplexképző hajlamának az a következménye, hogy ezek az oktaéderez RuCl_6^{3-} „komplex-egységek” sem önállóak, hanem közössé váló klórato-mokon, mint „klórhidakon” keresztül, datív kötéssel tovább kapcsolódnak a szomszédos egységekhez (3.5. ábra).



3.5. ábra: Az α - RuCl_3 szerkezete. Az oktaéderecskék közös klóratomokon, mint „klórhidakon” keresztül, datív kötéssel kapcsolódnak a szomszédos egységekkel.

A szerkezetvizsgálati módszerekkel kimutatták, hogy az α - és β -módosulat az oktaéderek kapcsolódási módjában különbözik egymástól. A számunkra fontos α - RuCl_3 rétegrácsos szerkezetű. Egy-egy rétegen belül a klór- és ruténiumatomok síkja ABC ismétlődésű [42,47]. A középső (B) rétegben a ruténiumatomok a grafitrácsra (vagy méhviaszra) emlékeztető, üregeket képző, hatszöges szimmetriában helyezkednek el. Egy kiszemelt ruténiumion alatt és felett a klóratomok, a szoros illeszkedésnek megfelelően, nem egymás felett („fedő” állásban), hanem egymáshoz képest 60 fokos elfordítás („nyitott”) állásban helyezkednek el (3.6. ábra). A szendvicszerű rétegeket a grafithez hasonlóan diszperziós erők tarthatják össze.



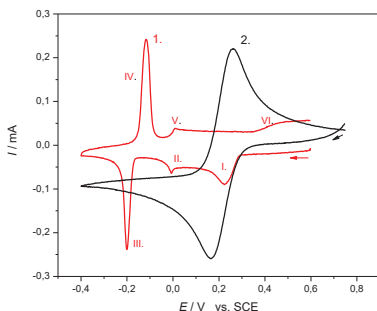
3.6. ábra: B: Hatszöges szimmetriában elhelyezkedő Ru-atomok. A és AB: Egy Ru-atom alatt elhelyezkedő klóratomok. ABC: Egy kiszemelt Ru-ion alatt és felett a klóratomok egymáshoz képest 60 fokkal elforduló („nyitott”) állásban helyezkednek el.

Az α - RuCl_3 Mössbauer spektroszkópiai vizsgálata 5 K-en azt is kimutatta, hogy a kristályrácsban nemcsak az atomok, hanem a párosítatlan elektronok spinje is rendeződik [47]. Egy-egy réteg ennek megfelelően ferromágneses tulajdonságú. Ezek a mágneses rétegek csak akkor nem taszítják egymást, ha a szomszédos rétegek spinirányultsága

ellentét. 5 K-en a rétegrácsos α -RuCl₃ antiferromágneses szerkezetű, illetve tulajdonságú. A hőmérséklet növekedése során az egy-egy rétegre jellemző ferromágneses spinrendezettséget a hőmozgás tönkre teszi (a RuCl₃ Curie-hőmérséklete 23 K), de a rétegek közötti kölcsönhatásból a paramágneses Ru-centrumok, esetleg domén jellegű „szigetek” mágneses kölcsönhatása továbbra sem zárható ki. Egy-egy szomszédos ruténiumatom antiparallel spinbeállása pedig (a molibdén trikloridjához hasonlóan [48] akár a Ru-Ru kötés lehetőségét is hordozhatja).

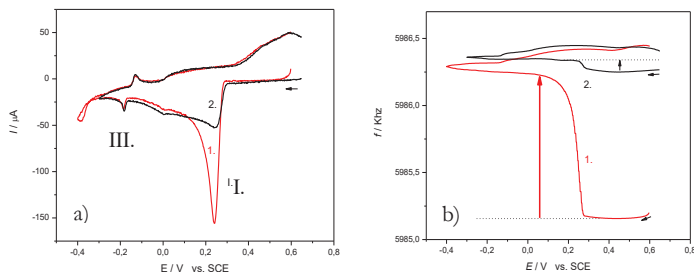
A sok területen észlelt katalitikus tulajdonság a komplexképző hajlamon kívül az oxidációs állapotok könnyű, és általában reverzibilis változásának köszönhető. Ez a tulajdonság annak is tulajdonítható, hogy a redoxireakciók során kialakuló töltéstöbbletet (elektron-hiányt vagy felesleget) a p-típusú félvezető szerkezet a töltés vándorlás és elosztás lehetőségével könnyedén stabilizálja. A különleges szerkezet következménye, hogy az α -RuCl₃ redoxi viselkedése nem is értelmezhető olyan egyszerűen. A $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redoxi átalakulás „egyszerű” csúcspárjához képest a RuCl₃ éppolyan egy elektronosnak feltételezett redoxireakciójához meglepően sok csúcs tartozik (3.7. ábra).

A részletes vizsgálatok során kiderült, hogy a csúcsok száma, alakja, szimmetriája, a csúcspotenciálok értéke, eltolódása függ az alkalmazott potenciáltartománytól (az oxidáció, illetve redukció erősségétől), az elektrolit, elsősorban az alkalmazott kation minőségétől és koncentrációjától. A csúcsok számában, arányában és eltolódásában megnyilvánuló különbség a kationok interkalációjára vezethető vissza, ami függ a kationok méretétől, térerősségétől, hidratáltsági fokától, valamint a víz oldatbeli aktivitásától [49].



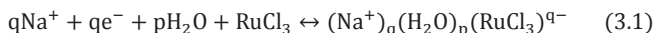
3.7. ábra: A RuCl₃-grafit / kalomel / 0,5 mol dm⁻³ NaCl (1., piros görbe) és a K₃[Fe(CN)₆] 0,011 mol dm⁻³ / 0,5 mol dm⁻³ K₂SO₄ / Pt / kalomel (2., fekete görbe) rendszerek redoxi-átalakulásának összehasonlítása, 50 mV s⁻¹ (1), illetve 10 mV s⁻¹ (2) polarizációs sebességek mellett.

Mivel a felülethez kötődő mikrokristályok ruténiumionjai a redoxireakció során helyhez kötöttek (voltammetry of immobilized microparticles), a diffúzióknak csak a kísérő folyamatokban, az ellenionok transzportjában van jelentősége. Ezek felderítésében kitüntetett szerephez jut a piezoelektromos nanogravimetria. Éppen az EQCN vizsgálatok hívták fel a figyelmet arra - a későbbiekben a nanokompozit szempontjából is fontos - jelenségre, hogy az első ciklus, mindegyik vizsgált elektrolitban nagyon különbözik az azt követőktől [50,51]. A 0,2 - 0,3 V-os potenciál-tartományba eső I. csúcs árammaximuma (I_p) a csúcspotenciál változatlansága mellett felére, olykor harmadára csökken, miközben az EQCN, a későbbi változásokhoz képest látványosan nagy mértékű frekvencia-növekedést, vagyis tömegcsökkenést jelez. A második ciklusra az I.-III. csúcs arányai feltűnően megváltoznak (3.8. a) és b) ábra).



3.8. ábra: A legelső ciklus (1., piros görbe) és a második ciklus (2., fekete görbe) összehasonlítása a) CV és b) az egyidejű EQCN függvényekkel, arannyal bevont kvarckristály lapka felületére feldörzsölt RuCl_3 esetében, $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl-ban, 20 mV s^{-1} polarizációs sebességgel.

A részletes EQCN vizsgálatok eredményiből arra lehetett következtetni, hogy a legelső redukciós fél ciklus során a kristály minden elektrolitban és minden esetben egy jellegzetes irreverzibilis fázisátalakulást szenved, miközben kloridionok és vízmolekulák távoznak a kristályból [50,51]. A RuCl_3 szisztematikus vizsgálata során sikerült megállapítani, hogy a redukció és a kationok azt követő interkalációja több lépésben játszódik le, mely során a RuCl_3 -nak a NaCl-oldatban az alábbi összetételű, vegyes vegyértékállapotú származéka keletkezik [52,53,54]:



ahol a $(\text{RuCl}_3)^{q-}$, a vegyes vegyérték állapotú RuCl_3 -származékot jelöli. Emiatt az I., II., III. hullám a $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ több lépéses redukciójához tartozik, míg a IV. és V. hullámok a $(\text{Na}^+)_q(\text{H}_2\text{O})_p(\text{RuCl}_3)^{q-}$ reoxidációját érzékeltetik. A korábbi eredmények szerint $q = 0,3$ ha $E \geq 0 \text{ V}$ (az I. és II. csúcs tartománya), és $q = 0,5$ ha $E \leq -0,15 \text{ V}$ (a III csúcs helye) [54]. Ezek szerint $0,3 \text{ V}$ táján, először egy lassú redukció kezdődik, mely

következtében egy kétkomponensű (és kétfázisú fázisú) rendszer alakul ki RuCl_3 és $(\text{Na}^+)_{0.3}(\text{H}_2\text{O})_p(\text{RuCl}_3)^{0.3-}$ együttes jelenlétével. A negatívabb potenciál felé haladva ez a $(\text{Na}^+)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}(\text{RuCl}_3)^{0.5-}$ összetételű, egyfázisú rendszerre alakul. A kronopotenciometriás vizsgálatok megerősítik, hogy a redukció két különálló lépés során játszódik le, ami együtt jár a rétegek közötti távolság változásával. Röntgendiffrakciós vizsgálattal sikerült megállapítani, hogy az ionok $\alpha\text{-RuCl}_3$ redukcióját követő topotaktikus beilleszkedése során a rétegtávolság a Li^+ -ionok esetében $d = 0,54$ nm-rel, a Na^+ -ionok esetében pedig $d = 0,566$ nm-rel növekszik [54,55].

3.2.2. A polipirrolhoz kapcsolódó irodalom

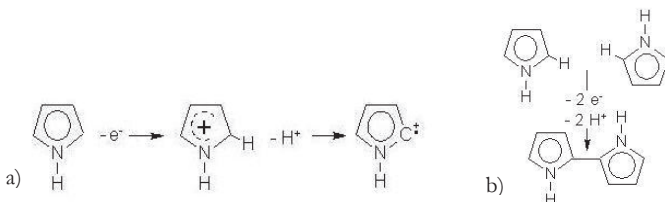
Az acetilén szakmai körökben már nagyon várt polimerizációját Natta katalitikus eljárását követően (1958) a hatvanas években több, elsősorban japán laboratóriumban sikerült megoldani. A 2000 évi Nobel-díjat is kiérdemlő áttörés (MacDiarmid, Heeger, Shirakawa [56]) azonban mégis csak 1977-ben következett be, amikor kiderült, hogy a poliacetilén (PAC) elektromos vezetése ($10^{-8} - 10^{-7}$ S/m-ről 3×10^3 S/m-re ugorva) 10 nagyságrendet növekedik, ha jóddal „szennyezik”. Ez az érték már a fémek vezetésével vetekszik. A jód bevitelle megfelel a szilícium egykristályok borszennyezésének, csak a szilícium „végtelen” kristályrácsa esetében nem szokás redoxireakcióról beszélni. A polimer szálak közé juttatott jódmolekulák trijodid-ellenionok képződése közben elektronokat vesznek át a poliacetiléntől (polaron-képződés). Ezáltal éppúgy elektronhiányossá válik a kötő molekulapályák által alkotott „sáv”, mint a bórral szennyezett szilíciumban a vegyértéksáv (lyukképződés), mely következtében megnő az elektromos vezetés (p-típusú félvezetők). A makromolekulák esetében azonban ez a doppelás redoxireakciónak minősül, ezért az ilyen vezetésmechanizmusú polimereket redoxi polimereknek nevezik [57].

A vezető polimerek igazán hasznosítható típusait a nyolcvanas években megjelenő polianilin (PANI), és polipirrol (PP) jelentette. Az anilin és a pirrol gyantásodását az 1800-as évek óta ismerik. A polianilin elektrokémiai úton történő képződéséről Letheby már 1862-ben beszámolt [57]. A vezető polimerek elektroszintézisét Diaz csak 1979-ben valósította meg.

Az acetilén polimerizációja várható volt, hiszen adottak a szerkezeti feltételek. Az anilin és a pirrol esetében azonban más a helyzet. Már önmagában az is megdöbbentő, hogy olyan anyagokból is sikerült polimert előállítani, melyek a klasszikus értelemben nem polimerizálódnak. A polimerek máig egzotikusnak számító vezetési tulajdonsága

mellett azonban eltörpült a képződésükhöz vezető reakció különlegessége. Pedig a polipirrol (és a polianilin) képződésének mechanizmusa különbözik mind az olefinek gyökös vagy ionos polimerizációjától, mind az első műanyagokhoz vezető polikondenzációtól. Hiszen a pirrolban nincsenek kettős kötések, és a pirrolmolekulák összekapcsolódása során a kilépő részecskék sem alkotnak kis molekulákat. Ezért a PP további érdekes tulajdonságai mellett (pl. elnyeli a radar hullámokat) maga a reakció mechanizmusa is különleges. Leginkább az aromás szerkezet elektrofil szubsztitúciójához hasonlít.

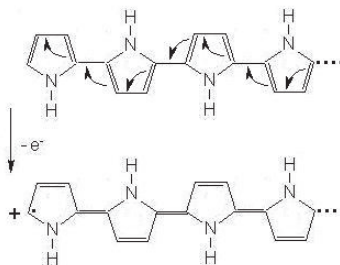
A pirrol aromás vegyület. A π -elektronszextett nemcsak stabil, hanem visszarendeződéssre, stabilizálódásra is hajlamos, például éppen az elektrofil szubsztitúció esetében [58]. Amikor a pirrol molekula oxidálódik, egy elektron elvesztése miatt megbomlik az aromás elektronszerkezet (3.9.a) ábra). Átmeneti termékként egy gyökkation keletkezik [59], amiben a pozitív töltés - a σ -vázon terjedő induktív effektus miatt - valamelyik nitrógenatommal szomszédos szénatomon lokalizálódik. Ez a szénatom válik a továbbiakban a kötést kialakító, elektrofil centrummá. Ez a rendkívül reakcióképes karbokation szerencsés esetben azonnal támad egy másik pirrolmolekulát, és a kialakulóban lévő dimerben a gyűrűk aromás szerkezete két proton leválását követően ismét stabilizálódik (3.9.b) ábra). A polimerizáció, vagy inkább sorozatos elektrofil-szubsztitúció (poli-elektrofil-szubsztitúció) egyik hajtóereje az aromás stabilizálódás.



3.9. ábra: a) A karbo(gyök)kation kialakulása a pirrolmolekula oxidációja során. b) A kialakuló dimerben a gyűrűk aromás szerkezete két proton leválását követően ismét stabilizálódik

A pirrolmolekula oxidációja, a másik pirrolmolekulát támadó nagy reakcióképességű intermedier létrehozása elektrokémiai úton is elvégezhető. Kalomel elektródra vonatkoztatva 0,6 – 0,8 V körüli potenciáltartományban indul be a folyamat (5.2.16. ábra). A karbokation képződésének energiaszükségletét (az ionizációs energiáját) ilyenkor a potenciál növeléséhez szükséges elektromos munka fedezi.

A képződő polipirrol (PP) azonban – a lánc mentén kialakuló delokalizáció ellenére – még rosszul vezet, mert a kötő molekulapályákból álló sáv éppúgy telített elektronpárokkal, mint a poliacetilén, vagy a nagy tisztaságú szilícium egykristály vegyértéksávja. A poliacetilénnél felfedezett módon, elektronhiány kialakításával, a molekulapályák részleges kiürítésével, vagyis kémiai vagy elektrokémiai oxidációval növelhető a vezetése. A PP oxidációja során az összekapcsolt pirrol-gyűrűk aromás elektronszerkezete átrendeződik, és éppen a poliacetilénre emlékeztető, konjugált kettőskötésű π -elektronrendszer alakul ki (3.10. ábra).



3.10. ábra: A polipirrol elektrokémiai oxidációjának érzékeltetése határszerkezettel. Az elektronleadást követő elektronátrendeződés során a poliacetilénre jellemző kötésrendszer alakul ki.

3.2.3. A nanokompozitokhoz kapcsolódó irodalom

Az interkaláció gyakorlati jelentőségének bemutatására az egyik legtalálhatóbb példa a lítiumion-elemek első generációja, melyben grafit volt a rétegrácsos hordozóanyag (Li_nC_6). A lítiumatomok, illetve ionok szilárd fázisban történő transzportja (diffúziója / migrációja) a grafit-rétegek között játszódott le.

A réteges szerkezetű, lamelláris nanokompozitok a grafit kristályszerkezetéhez hasonló, rétegrácsos szerkezetű szervesetlen vegyületekből, és a rétegek közé ékelődő vezetőpolimer-rétegből állnak. A külön-külön is érdekes tulajdonsággal rendelkező komponensek molekuláris szintű kölcsönhatása újszerű (olykor szokatlan) tulajdonságok megjelenéséhez vezet [52,53, 60-63]. Az anilin [52,53,64] és a pirrol [53] α - RuCl_3 -dal végzett interkalációs polimerizációjáról nemrég számoltak be. A monomerek anilin acetonitriles oldatából, illetve pirrol vizes oldatából épültek be az α - RuCl_3 kristályrácsába. A RuCl_3 nagy elektronegativitása miatt erőlyes oxidálószer. Rétegrácsos szerkezete miatt ugyanakkor interkalációra is alkalmas hordozó anyag. A két tulajdonság együttes kihasználását jelenti az anilin és a pirrol RuCl_3 -által indukált topotaktikus polimerizációja.

Az elektronok aktiválási energia nélkül, önként lépnek át az anilin- vagy a pirrolmolekulákról, továbbá a képződő polianilinról (PANI), illetve polipirrolról a RuCl_3 -ra, miközben a Ru^{3+} -ionok egy része Ru^{2+} -ionokká redukálódik, a korábban említett vegyes vegyértékű állapotot eredményezve [52,53]. Ezáltal a polimer és a befogadó anyag egyaránt elektromosan töltötté válik, és a negatív töltésű zRuCl_3 -helyek ellenionjaivá / kísérő ionjaivá válnak a pozitív töltést hordozó $(\text{PANI})^{z+}$, illetve $(\text{PP})^{z+}$ polimerláncoknak. Ráadásul ez a kristályrácsközi redoxi polimerizáció nemcsak a szerkezet kialakulása, hanem a vezetés szempontjából is kedvező. Hiszen a $(\text{PANI})^{z+}(\text{RuCl}_3)^{z-}$ ill. $(\text{PP})^{z+}(\text{RuCl}_3)^{z-}$ topotaktikus komplexekben a RuCl_3 vegyes vegyértékű állapota, és a polimerek elektronhiányos állapota növeli a p-típusú vezetés lehetőségét. A $(\text{PANI})_x(\text{RuCl}_3)_y$ és a $(\text{PP})_x(\text{RuCl}_3)_y$ elektromos vezetése szobahőmérsékleten 1 S/cm, illetve 23 S/cm.

A minták röntgen diffrakciós vizsgálata során sikerült bizonyítani, hogy a szóban forgó polimerek valóban a RuCl_3 rétegei között alakulnak ki [42, 52-55, 65-68]. A szervesetlen befogadó anyag szerkezete lényegében változatlan marad, de a topotaktikus beilleszkedés miatt (az ionok interkalációjához hasonlóan) megváltozik a rétegek közötti távolság. A PANI esetében ez $\Delta d = 0,62$ nm-t, a PP esetében $\Delta d = 0,6$ nm-t jelent [52,53].

Az új típusú $(\text{PANI})_x(\text{RuCl}_3)_y$ és $(\text{PP})_x(\text{RuCl}_3)_y$ nanokompozitok tulajdonságait az elektromos- és ionvezetéssel kapcsolatos, valamint termoelektromos mérések mellett termogravimetriás analízissel, infravörös spektroszkópiával és mágneses vizsgálatokkal tanulmányozták [52,53]. A feltételezéseket igazolva megállapították, hogy a töltéstranszport, - ami a RuCl_3 vegyes vegyértékű állapotában a Ru-centrumok között, az elektronok lyukvezetést eredményező „ugrálásával” (electron hopping) valósul meg – a vezető polimer jelenlétében jelentősen felerősödik. A termoelektromos vizsgálatok szerint a nanokompozitok Seebeck-koefficiense pozitív értékű, ami bizonyítja, hogy lyukak a domináns töltéshordozók.

A „lítiumozott” grafitall (lithiated graphite, Li_xC_6) rokon Li_xRuCl_3 Seebeck-koefficiense a hőmérséklet növelésével csökken, ami jelzi, hogy az anyag félvezető. A $(\text{PANI})_x(\text{RuCl}_3)_y$ és $(\text{PP})_x(\text{RuCl}_3)_y$ termoelektromos együttthatója kisebb, mint a Li_xRuCl_3 -é, viszont a hőmérséklet emelésével nő, ami már fémes jellegű vezetésre utal. A termoelektromos vizsgálatok eredménye tehát valóban egy megnövekedett vezetést igazol, amit a vezető polimerek és a hordozó anyag kedvező, egymás tulajdonságát erősítő kölcsönhatásának köszönhet.

Az ismertetett tapasztalatok azt sugallták, hogy a nagy vezetőképességű polianilin és polipirrol [69-75] valamint a széleskörű katalitikus tulajdonsággal rendelkező RuCl_3 [42,43,64,66,76-77] kombinációja egy új anyag kialakulásához vezet, melynek értékes elektrokatalitikus tulajdonsága is lehet. A korábbi erőfeszítések logikus folytatása a $(\text{PP})_x(\text{RuCl}_3)_y$ nanokompozit redoxi tulajdonságainak részletesebb megismerése érdekében végzett elektrokémiai vizsgálat, ami a vezetés elektrokémiai hangolása érdekében magába foglalja a különböző oxidációs állapotokhoz tartozó iontranszport folyamatok nanogravimetriás vizsgálatát is. A nanokompozit mikrokristályokat ennek érdekében paraffin-impregnált grafit és arany felszínéhez kötve [78-80] ciklikus voltammetriával és az elektrokémiai kvarckristály nanomérleg technikával vizsgáltuk.

IV. RÉSZ – KÍSÉRLETI MUNKA

4.1. A felhasznált vegyszerek minősége és gyártmánya

A kísérleteinkhez analitikai tisztaságú vegyszereket használtunk. Az $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a fekete színű, kristályos $\alpha\text{-RuCl}_3$, a LiCl , a NaCl , a KCl és a pirrol Merck, a $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, a $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, a K_2SO_4 , a KNO_3 , a K_2SO_4 , és a FeCl_3 Reanal gyártmányú volt.

4.2. Az elektrolit-oldatok készítése

Az elektrolit oldatokat minden esetben kétszer desztillált vízzel készítettük. Az ionvezetést biztosító alapelektrolit oldatot KNO_3 és K_2SO_4 felhasználásával $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjúra készítettük. Az ittrium-nitrátból, a kálium-hexacianoferrát(II)- és a kálium-hexacianoferrát(III)-ból $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú törzsoldatok készültek, és automata pipettával adagoltuk a szükséges térfogatokat az általában 100 cm^3 térfogatú alapelektrolit-oldathoz. A nagy koncentrációjú ($0,14 \text{ mol dm}^{-3}$) kísérletek oldatait $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú oldatok összeöntésével és desztillált vízzel történő hígításával készülték.

Az oldatokat a kísérletek előtt minden esetben nagy tisztaságú argon átbuborékolgatásával oxigénmentesítettük. A kísérletek során végig argon atmoszférában dolgoztunk.

4.3. Az alkalmazott elektródok

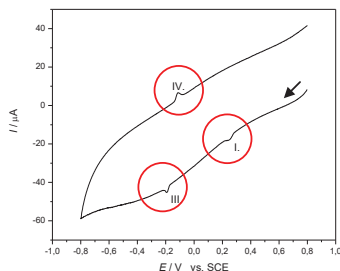
A ciklikus voltammetriás kísérleteinket platina- és paraffin-impregnált grafit elektróddal (PIGE), míg a felületi tömegváltozást követő méréseket (CV + EQCM) 6 és 10 MHz-es, AT-vágású, arany réteggel borított kvarckristály-lapkákkal végeztük. Az arany munkaelektrod geometriai és piezoelektromosan aktív felülete $0,4 \text{ cm}^2$ méretű volt.

A potenciál-különbséget minden esetben kalomel elektródra ($E_{\text{SCE}} = 0,2682 \text{ V vs. SHE}$) vonatkoztattuk. A segédelektrod platinából készült.

4.4. Az elektródok tisztítása

Amíg az ittrium-hexacianoferrát(II)-réteg oxidálva leoldható, illetve egyszerűen letörölhető, a RuCl_3 -nyomait szinte lehetetlen eltávolítani. A grafit elektród felületének mechanikai tisztítása, sőt néhány milliméteres szakasz levágása után is megfigyelhettük a „memória” effektust (4.1. ábra)

Új réteg felvitele előtt az alapvonal felvételével ellenőriztük a felület tisztaságát, a maradvány mennyiségét, és szükség esetén folytattuk a tisztítást. Az EQCN mérések alkalmával azonban, a tapasztalt effektus miatt, minden esetben új kvarclapkával indítottuk a kísérletet.



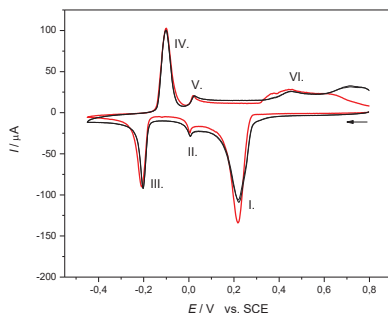
4.1. ábra: A „memória” effektus bemutatása. Az erélyes mechanikai tisztítás ellenére a grafiton megjelennek a Ru-nyomok. A kapacitív áramra (kissé eltolódott potenciálokon) „ráülnek” a RuCl_3 jellegzetes csúcsai. Grafit / kalomel / $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ rendszer, 50 mV s^{-1} polarizációs sebességgel.

4.5. A felületi vékonyrétegek készítése

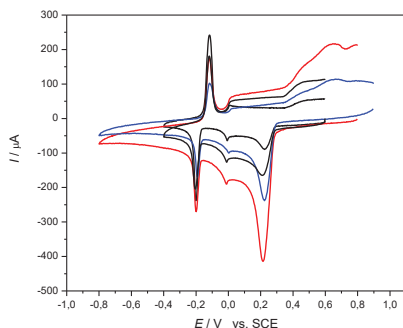
Az YHCNFe(II) - és a polipirrol rétegek kialakítása elektrokémiai leválasztással, ciklizációval történt. Mindkét anyag esetében szemmel látható volt a változás. Az YHCNFe(II) -réteg esetében az oldhatatlan fehér anyag leválását követően eltűnt a platina és az arany fémes csillogása. A PP esetében megjelent a jellemző sötétkék szín, ami még a grafiton is észlelhető volt. A leválás homogén eloszlást és egyenletes rétegvastagságot eredményezett. Ezért az EQCN mérésekhez teljesültek a Sauerbrey-féle feltételek.

Az $\alpha\text{-RuCl}_3$ és a nanokompozit kristályokat többféle próbálkozás után végül finom dörzsöléssel vittük fel a grafit elektród, ill. a kristálylapka aranyozott felületére. Bár a RuCl_3 és a $(\text{PP})_x(\text{RuCl}_3)_y$ mikrokristályok vízben egyaránt oldhatatlanok, ezzel a módszerrel olyan jól kötődtek a felülethez, hogy mérésorozat során sem hullottak le. A felszínhez tapadt RuCl_3 , ill. $(\text{PP})_x(\text{RuCl}_3)_y$ mennyiségét száraz állapotban, a felvitel előtti és utáni frekvencia különbségből állapítottuk meg. A vékonyrétegek kialakítása során 1 - 40 μg -nyi tömegű anyag kötődött meg a felületen.

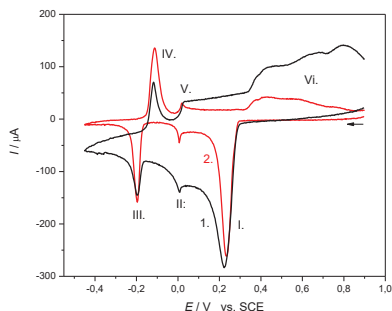
A felviteli módszer reprodukálhatóságát, ennek megfelelően alkalmazhatóságát az alábbi ábrákkal szemléltetjük, ill. bizonyítjuk (4.2.- 4.7 ábraszorozat).



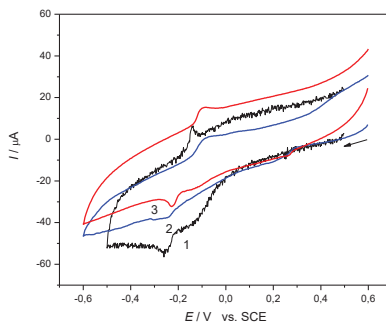
4.2. ábra: A felvitt réteg stabilitásának érzékelteése. PIGE felületére feldörzsölt RuCl_3 mikrokristályok ciklikus voltammogramja kalomel elektróddal szemben, $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú NaCl -oldatban, 50 mV s^{-1} polarizációs sebességgel. A felvételen látható, hogy az első ciklus (piros görbe) jellemző eltérése után a 7. és 9. ciklus (fekete) görbéje már nem különböztethető meg egymástól. A felvitt RuCl_3 stabil réteget képez a felületen.



4.3. ábra: Különböző időpontokban, hasonló rétegvastagsággal feldörzsölt RuCl_3 voltammogramja, PIGE elektródon, kalomel elektróddal szemben, $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú NaCl -oldatban, 50 mV s^{-1} polarizációs sebességgel. A változó rétegvastagság ellenére a jellemző csúcsok megjelennek.



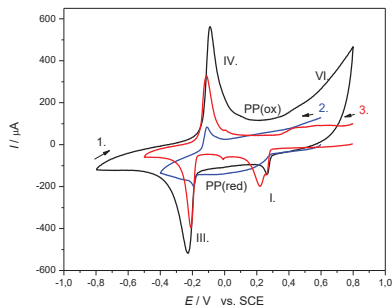
4.4. ábra: A rétegvastagság változtatása óvatos letörléssel. Vastag rétegben felvitt RuCl_3 (1., fekete görbe) CV-görbéje, PIGE elektródon, kalomel elektróddal szemben, $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú NaCl oldatban, 25 mV s^{-1} polarizációs sebességgel. A 9. ciklus elindítása előtt a rétegből papírvattával óvatosan letöröltünk (2., piros görbe). A felvétel érdekessége, hogy a redoxi intenzitás az I, III, IV csúcsok esetében alig változott. A kapacitív áram csökkenése miatt viszont megszűnt a görbe „ferdülése”.



4.5 ábra: Különböző időpontokban és különböző módon felvitt $(\text{PP})_x(\text{RuCl}_3)_y$ nanokompozit vékonyrétegek ciklikus voltammogramjának összehasonlítása, PIGE elektródon, kalomel elektróddal szemben, $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú NaCl-oldatban, 50 mV s^{-1} polarizációs sebességgel.

1, fekete, zajos görbe: 07. 03. 21-én desztillált vizes szuszpenzióból, kapillárisal, az eredeti mikrokristályos állapot felvitele.

2, kék, 3, piros kisimult görbe: 07. 04. 04-én, illetve 07. 10-én, óvatos dörzsöléssel felvitt rétegek CV-görbéje. A jobb kontaktus miatt „kisimultak”, szebbé váltak a görbék.



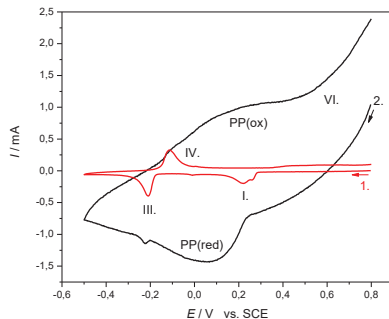
4.6. ábra: Különböző időpontokban, óvatos dörzsöléssel felvitt, hasonló vastagságú

$(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit rétegek voltammogramjának összehasonlítása.

$(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit PIGE elektródon, kalomel elektróddal szemben, $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú NaCl-oldatokban, 50 mV s^{-1} polarizációs sebességgel.

1, fekete: 2007. 04. 04-én, 2, kék: 2007. 04. 10-én, 3, piros: 2007. 04. 11-én.

Megfigyelhető, hogy a vékony rétegek esetében a ruténium jele domináns, de a csúcсарányok megváltozása jelzi a két anyag között bekövetkező kölcsönhatást.



4.7. ábra: Vastag $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit-réteg voltammogramja (2., fekete görbe) PIGE elektródon, kalomel elektróddal szemben, $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú NaCl-oldatban,

50 mV s^{-1} polarizációs sebességgel. Összehasonlításként a $RuCl_3$ / PIGE / kalomel / $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl rendszer CV-je 50 mV s^{-1} polarizációs sebességgel (piros görbe).

A rétegvastagság növelése nagyobb áramerősséghez, és a voltammogram elferdüléséhez vezet. Ebben az esetben a PP hatása a domináns.

A felületi tömegváltozás meghatározására alkalmas (2.20) Sauerbrey-egyenlet ($dm \sim df$) alkalmazásának az egyenmő és homogén felszíni réteg kialakulása ill. kialakítása a feltétele. Az oldhatatlan mikrokristályos nanokompozit-minták felvitele esetén ez nem teljesülhetett tökéletesen. Bár az anyagot igyekeztünk egyenletes vastagságban felvinni, a

módszer szükségszerűen a mikrokristályok véletlenszerű elrendeződéséhez és eloszlásához vezetett. A redoxireakcióban részt vevő részecskék oldhatatlansága és a felülethez történő kötöttsége miatt azonban a felületi tömegváltozást csak az oldat fázis ionjainak és oldószer molekuláinak kötődése vagy távozása, illetve a PP réteg előállítása során a pirrol leválása okozhatta. Ezért a rendszer összetételének ismeretében az észlelt relatív változást a frekvenciaváltozás tendenciájának követésére és a transzportfolyamatban részt vevő anyagok látszólagos moláris tömegének becslésére alkalmasnak találtuk. Az elektrokémiai átalakulás során kicserélődő részecskék látszólagos moláris tömegét (M_{app}) a II. rész 2.3.2. fejezetében ismertetett (2.23) összefüggéssel számoltuk ki.

4.6. Az alkalmazott elektrokémiai módszerek / technikák és céljuk

A kísérletek során igyekeztünk a műszereink által felkínált lehetőségeket maximálisan kihasználni.

4.6.1. Voltammetria

A voltammetriás mérések során az alábbi lehetőségekkel éltünk:

Egy-egy ciklus futtatása alkalmas a redoxi-tulajdonságok feltérképezésére, a csúcspotenciál(ok), csúcsáram(ok), a hullámok / csúcsok arányának és szimmetriájának megismerésére. A különböző időpontokban azonos körülmények között megismételt ciklusok alkalmasak az időbeni változás nyomon követésére.

A ciklizálás a felületi tömegváltozás ellenőrzésén túl képet ad a redoxi folyamat reverzibilitásáról. A multiciklusokat elsősorban a felületi rétegek elektrokémiai kialakításakor alkalmaztuk.

A potenciáltartomány változtatásával, a kezdeti potenciál (E_{start}), a végpotenciál (E_{end}) vagy mindkettő egyidejű módosításával a redukció, illetve oxidáció erőlyességét változtattuk.

A kezdeti potenciálon történő várakozás (a ciklus indítása előtti előzetes oxidáció, vagy redukció) többször is alkalmasnak bizonyult a csúcsarányok megváltoztatására, vagy a csúcsok felbomlásának előidézésére.

A polarizációs sebesség változtatásával a különböző sebességű részlépések hatását próbáltuk elválasztani egymástól.

A potenciosztatikus, ezen belül potenciál-ugrások módszerrel lépésként modelleztük, illetve elemeztük a ciklusok fontosnak ítélt eseményeit.

4.6.2. Piezoelektromos nanogravimetria (EQCN)

A párhuzamos EQCN mérések az előző pontban felsorolt lehetőségek mindegyikében segített nyomon követni az egyidejű felületi változásokat, ami sok esetben nélkülözhetetlen volt a folyamatok értelmezéséhez. A frekvenciaváltozás adatai a látszólagos moláris tömeg meghatározása mellett lehetővé tették az áramkihasználást jellemző $\Delta m - Q$ függvények előállítását.

4.7. Az alkalmazott műszerek gyártmánya, típusa

Mérőműszerünk egy Elektroflex 453 (Szeged, Hungary) gyártmányú potenciosztátból, az intézetben korábban kifejlesztett QCN mérőfejből és egy Philips gyártmányú frekvenciaszámlálóból (Universal Frequency Counter TR 5288) állt, melyek az adatok (on line) rögzítése érdekében egy IBM típusú személyi számítógéphez csatlakoztak. Az adatok kiértékelése, az ábrák elkészítése szintén ezen a számítógépen történt.

Az EQCN mérőrendszer kalibrációja ezüst leválasztásával történt. A 10 MHz-es kristályok integrációs érzékenysége $G_i = 2,05 \pm 0,2 \times 10^8 \text{ Hz cm}^2 \text{ g}^{-1}$, míg a 6 MHz-es kristályoké $G_i = 8,5 \pm 0,2 \times 10^7 \text{ Hz cm}^2 \text{ g}^{-1}$.

4.8. Kiegészítő, analitikai vizsgálatok

4.8.1. Totál reflexiós röntgen-fluoreszcencia spektroszkópia (TXRF)

A kémiai úton előállított YHCNFe(II)-csapadékok elemanálízisére a nagy érzékenységgű, totálreflexiós röntgen-fluoreszcencia spektroszkópiás eljárást alkalmaztuk. A műszer és egyúttal a röntgen-fluoreszcencia elemanalízis elve a következő (4.8. ábra).

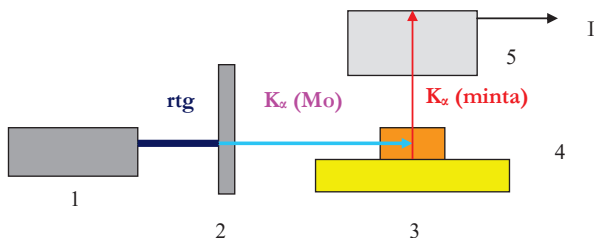
A Mo sugárforrásban az 50 kV feszültséggel gyorsított, és a 38 mA-es áramerősséget létrehozó elektronok egy része lefékeződik a Mo-anód kristályrácsában (fékezési röntgensugárzás keltése), a másik része pedig fotoeffektust okoz a Mo-atomok K héján (az 1s pályáján). A kilőtt elektron helyére (a kiválasztási szabályoknak megfelelően) a 2p, 3p, 4p pályákról érkehetnek elektronok, és a $2p \rightarrow 1s$, $3p \rightarrow 1s$, $4p \rightarrow 1s$ átmenetnek megfelelően több komponensű, polikromatikus karakterisztikus röntgensugárzás keletkezik (K_α , K_β , K_γ).

A „monokromátor” szerepét játszó 200 μm vastagságú Mo-film (cut-off filter) egyrészt elnyeli a felesleges komponenseket, másrészt K_α sugárzássá alakítja a fékezési sugárzás erre alkalmas energiájú hányadát. Ennek megfelelően az elemanalízis a Mo K_α -sugárzásával történik.

A Mo K_{α} -sugárzása a minta atomjaiban fotoeffektust kiváltva K_{α} -típusú, energiatartományú szekunder röntgensugárzást kelt, amit egy 600 V-tal előfeszített, a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén 2,7 eV tiltotsáv-szélességű, Li-atomok termódifúziójával szennyezett, szilícium alapú félvezető kristály detektál. A Li-atomok koncentrációja szabályozza a tiltott sáv szélességét, ezzel a kristálydióda érzékenységét.

Egyetlen K_{α} energiájú foton a kristályban kb. 1000 elektron vezető sávba történő gerjesztését okozza, ami az előfeszítésnek (erősítésnek) köszönhetően áramimpulzust okoz. Az energia-megmaradás törvényének megfelelően a fotonok száma, az egy-egy foton által gerjesztett elektronok száma, és az általuk létrehozott áramerősség egy elem esetében egymással szigorúan arányos.

Bár atomonként 1-1 K_{α} -foton születik, a röntgensugárzás elnyelése és kibocsátása valószínűségi törvényt követ, emiatt az elemek fluoreszcencia hozama (φ) különböző, és a rendszámukkal arányosan nő. Esetünkben $\varphi(K) < \varphi(Fe) < \varphi(Y)$. A spektrum kiértékelésekor ezt a különbséget az érzékenységi faktoral veszik figyelembe.



4.8. ábra: A TXRF készülék főbb részei és működése

1: Mo sugárforrás, 2: Mo cut-off filter, 3: kvarc mintahordozó, 4: minta, 5: Si(Li) félvezető detektor

Az elemanalízishez egy Atomika Instruments EXTRA IIA, Germany típusú TXRF spektrométert használtunk, ami Mo röntgensóvel, és egy QX 2000 (Oxford Instruments, England) gyártmányú, lítiummal szennyezett szilícium-félvezető detektorral volt ellátva. A vizsgálatok során 1000 másodperces integrációs időt alkalmaztunk. A spektrumok kiértékelése a kálium 3,31 eV-os, a vas 6,40 eV-os és az ittrium 14,93 eV-os K_{α} vonalára történt. Az alkalmazott érzékenységi faktorok értéke $\varphi(K) = 11,25$, $\varphi(Fe) = 1,25$ illetve $\varphi(Y) = 0,266$.

4.8.2. Infravörös spektroszkópia

Az infravörös spektroszkópia a molekulák és makromolekulák belső szabadsági fokait, kvantált rezgési és forgási gerjeszthetőséget jeleníti meg. Az infravörös sugárzás hatására akkor jön létre abszorpció vagy emisszió, ha az adott rezgés közben változik a molekula dipólus momentuma. Harmonikus oszcillátor esetében ilyenkor 1-gyel nőhet vagy csökkenhet a rezgési kvantumszám ($\Delta\nu = \pm 1$).

A kettőnél több atomos molekulák rezgései felbonthatók az úgynevezett normál rezgések összegére. A normál rezgések során a molekula atomjai azonos frekvenciával és többnyire azonos fázisban rezegnek egyensúlyi helyzetük körül. A spektrumokon megfigyelt sávok a normálrezgéseket kiváltó energiakvantumokat jelenítik meg. Az IR spektroszkópia gyakorlatát jelentősen leegyszerűsíti az a tapasztalat, hogy bizonyos kötések, atomcsoportok normálrezgése nagymértékben független a molekula többi részétől (A spektroszkópiában ezt nevezzük az erőkonstansok invariánciájának). Ezek alapján bizonyos kötésekhez, illetve atomcsoportokhoz karakterisztikus csoport- és kötési frekvenciákat rendelnek.

A közeli 12500 – 4000 cm^{-1} tartományban jelennek meg a molekularezgések (különösen az X – H rezgések) felhangjai és kombinációi, melyek esetében ugyan kisebb az abszorpció, de ezt a műszert érzékenysége kompenzálja. Az 1500 cm^{-1} alatti tartományt gyakran hívják a molekula ujjlenyomatának is, mivel a sokféle deformációs- és vegyértékrezgés egymással csatolódik, ami változatos, csak a kérdéses vegyületre jellemző színekpet hoz létre.

A korábbi infravörös spektrométerek felépítése és működési elve alapvetően megegyezik az ultraibolya és látható tartományban működő spektrométerekével. Monokromátoruk általában prizma vagy optikai rács. A legkorszerűbb, a számítógépek lehetőségeit is kihasználó Fourier transzformációs készülékek Michelson interferométert alkalmaznak.

A régebbi spektrométerek sugárforrása, volframszálas hőmérsékleti sugárzó izzó volt, melynek sugárzási maximuma a közeli infravörös tartományba esett. A modern készülékekben egy kb. 1300 °C-on izzó szilícium-karbid rudacskát alkalmaznak (Global).

A sugárforrásból érkező polikromatikus sugárzás az interferométerben egy félig átteresztő fényosztóra esik. Innen a sugárzás egyik fele egy rögzített, a másik fele egy mozgó tükörrre jut. Visszaverődés után a sugarak a rekombinálódást követően az útkülönbség függvényében interferálnak. A szélessávú forrásoknál a kapott sugár a külön-

bőzőképpen modulált frekvenciák keveréke, ami a mintán áthaladva a detektorra jut. A memóriában eltárolt intenzitásokból számítógép segítségével kapják a transzmissziós, abszorpciós vagy reflexiós spektrumokat.

A régebbi készülékek detektorai a hőérzékelés elvén működtek (hőtágulás, ellenállás-változás vagy termoelektromos effektus). Sokkal kedvezőbb válaszütemmel rendelkeznek az FT készülékekben alkalmazott piroelektromos érzékelők. Ezek a Curie-pont alatt spontán polarizálódó aszimmetrikus kristály (deuterált triglicil-szulfát DTGS) lapjain megjelenő töltést regisztrálják.

A $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit kristályok PP tartamának kimutatására egy Bruker IFS-55 típusú Fourier transzformációs készüléket használtunk. A vizsgálandó anyagokat pasztilláztuk. A pasztillázó anyag spektrálisan tiszta, jó minőségű, Merck gyártmányú KBr volt. A 0,5 g tömegű KBr és 1-2-mg vizsgálandó anyag porkeverékét egy Zeiss-féle présformával pasztilláztuk. A polírozott felületű üllő és nyomórúd közé öntött anyagból vákuumszivattyú segítségével távolítottuk el a levegőzárványokat, majd egy hidraulikus prés segítségével 22 MPa nyomással sajtoltuk. A nagy nyomás hatására a pasztillázó anyag hidegen folyós, plasztikus állapotba került, beágyazta a vizsgálandó anyagot, és a sajtolás végeztével áttetsző, infraáteresztő pasztillává vált.

A $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit minták előállításához az α - $RuCl_3$ mikrokristályokat csiszolatos kémcsőben pirrolban áztattuk. A szuszpenziót 5-7 napig szobahőmérsékleten tároltuk, és időnként rázogattuk. A terméket acetonitriles, majd kétszer desztillált vizes mosás után szobahőmérsékleten szárítottuk. Referenciának $FeCl_3$ -dal, kémiai úton előállított PP-t készítettünk, melyet a vas-klorid kétszer desztillált vizes áztatása és gondos kimosása után levegőn szárítottunk. A mintákat a $2000 - 400\text{ cm}^{-1}$ hullám-szám tartományban infravörös transzmissziós spektroszkópiával vizsgáltuk.

V. RÉSZ – EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK

A dolgozatomban megjelenő kutatási témák látszólag nagyon távol esnek egymástól. A részletes elemzés azonban feltárja, hogy nemcsak hasonlóság, hanem rokonság is van közöttük. A triviális kapcsolaton túl, hogy a vizsgált elektrokémiai aktív rétegek fémionjai (az Y^{3+} -, a $Fe^{3+/2+}$ - és a Ru^{3+} -ionok) az átmeneti fémek ionjai, továbbá, hogy a redoxi aktivitást mutató részecskék helyhez kötöttek (voltammetry of immobilized microparticles) további, a rétegek félvezető komplex-polimer jellegű szerkezetéből adódó kinetikai rokonság is kimutatható közöttük.

Az átmeneti fémek a periódusos rendszerben a d-mező elemei. A d-pálya megjelenése olyan közös tulajdonságok megjelenéséhez vezet, melyek elemenként mégis különbözőképpen valósulnak meg. Ilyenek:

- a változó vegyérték, ami általában a változatos, és többnyire reverzibilis redoxi viselkedéshez vezet (Fe^{3+} - és Ru^{3+} -ionok),
- a komplexképző hajlam (a $Fe^{3+/2+}$ -, Ru^{3+} -, és valamelyest az Y^{3+} -ionok), ami a ligandumokon keresztül meghatározza a redoxi folyamat energiaszükségletét,
- az egymáshoz közeli energiájú elektronállapotok (az s, p, d-pályák, vagy a frontális molekulapályák) átfedésének lehetősége, ami az elektromos vezetés mechanizmusában és mértékében játszhat szerepet (pl. a félvezető sajátság megjelenése),
- a komplexképződés után is párosítatlanul maradó elektronok a Fe^{3+} - és a Ru^{3+} -ionok esetében a mágneses tulajdonságokon túl, a fém-fém centrumok közötti kölcsönhatásért, esetleg kötés kialakulásáért is felelősek lehetnek.

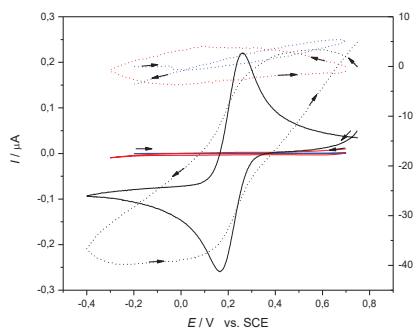
A vezető rétegek félvezető sajátsága módosítja a részfolyamatok számát, jelentőségét, és ezzel az elektródreakció sebességét. A helyhez kötöttségből adódóan pedig megnő a többlettöltést kompenzáló mechanizmusok (diffúzió, migráció, interkaláció, töltés-felhalmozódás) szerepe.

5.1. Az ittrium-hexacianoferrát(II)-réteggel kapcsolatos eredmények

5.1.1. Az elektrolit-oldatok előzetes vizsgálata

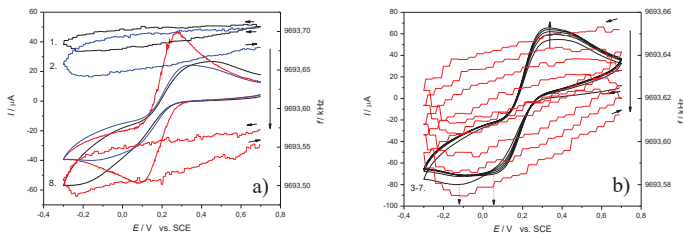
A réteg leválasztása előtt, a redoxi tulajdonságok és az elektródfém felületével történő kölcsönhatás ellenőrzése céljából az alkalmazott komponensek oldatainak mindegyiké-

vel elvégeztük a voltammetriás és nanogravimetriás vizsgálatot. Amint az 5.1.1. ábrán látható, a $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, illetve $0,075 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú K_2SO_4 - és $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ -oldatok nem mutatnak redoxi aktivitást. A kapacitív jellegű határáram, továbbá a ket-tősréteg változását érzékelhető frekvenciaváltozás a későbbiekben alkalmazott potenci-áltartományban egyaránt kicsi. Összehasonlításképpen feltűntettük a K_2SO_4 -oldatban sokkal kisebb ($0,011 \text{ mol dm}^{-3}$) koncentrációban jelen lévő $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ionok megegyező függvényeit is. Jól látható, hogy a tizedik ciklusra a voltammogram már felvette jel-legzetes alakját, és a többi oldathoz képest nagyobb mértékű frekvenciaváltozás is re-verzibilissé vált.



5.1.1. ábra: Ciklikus voltammogramok (folytonos vonal) és az egyidejű frekvenciaváltozás (pontozott vonal) arannyal bevont kvarckristály-lemezen az alkalmazott elektrolit-oldatokban. $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ K_2SO_4 (kék görbe), $0,075 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (piros görbe) és $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ -ra nézve $0,011 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) K_2SO_4 -oldat (fekete görbe). Polarizációs sebesség 10 mV s^{-1} .

Megjegyzendő, hogy a $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ionok esetében az első ciklusok voltammogramja és egyidejű frekvencia függvénye még eltér ettől a jellegzetes viselkedéstől. Az 5.1.2. a) és b) ábrákon bemutatjuk egy új kvarclapkával végzett kísérlet első ciklusainak függvényeit.

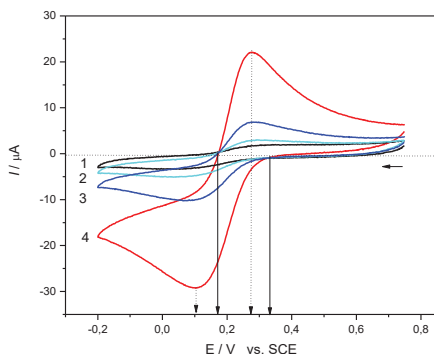


5.1.2. ábra: Új arany felületen bekövetkező frekvenciaváltozás nyomon követése egymást követő ciklusokkal, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -ra nézve $0,002 \text{ mol dm}^{-3}$ -es, $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú K_2SO_4 -oldatban.

1. ciklus (fekete), 2. ciklus (kék), 8. ciklus (piros), 25 mV s^{-1} polarizációs sebességgel,
- b) ciklizációval, a közbelső 3-7. ciklus, 100 mV s^{-1} polarizációs sebességgel.

A redukciós és oxidációs hullámok kisebb potenciálértékek irányába történő eltolódásával egy időben, a frekvencia kis mértékű, de folyamatos csökkenése azt érzékelteti, hogy a tiszta arany felületen kezdetben egy vékony réteg (monolayer) képződik, és csak ez után válik reverzibilissé a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ és a kísérő K^+ -ionok cserélődése [81,82]. Az 5.1.2. ábrán látható, hogy a redukció során csökken, míg az oxidáció folyamán nő a frekvencia.

Az 5.1.3. ábra ciklikus voltammogramjaival a $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ koncentrációfüggését mutatjuk be. A függvényeken látszik, hogy a szimmetrikusan elhelyezkedő redukciós, ill. oxidációs hullámok csúcspotenciálja közel esik egymáshoz ($\Delta E_p < 0,2 \text{ V}$). Az egyelektronos redoxi folyamat reverzibilisnek tekinthető, bár mind a redukciós, mind az oxidációs hullám széles potenciáltartományra húzódik el. A későbbi összehasonlítás szempontjából fontos, hogy az árammaximumok 0,1 és 0,3 V környékén jelentkeznek, míg a redukció 0,34 V, a reoxidáció pedig 0,17 V környékén kezdődik.

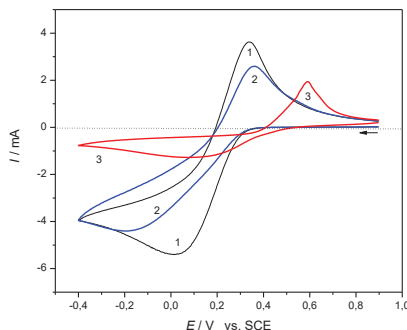


5.1.3. ábra. A koncentrációváltozás nyomon követése egymást követő ciklusokkal, arany felületen, 0,5 mol dm^{-3} koncentrációjú K_2SO_4 -oldatban, 10 mV s^{-1} polarizációs sebességgel. A $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ koncentrációja (1, fekete görbe) 0,0001 mol dm^{-3} , (2, világoskék görbe) 0,0002 mol dm^{-3} , (3, kék görbe) 0,0005 mol dm^{-3} , (4, piros görbe) 0,0015 mol dm^{-3} .

5.1.2. Az ittrium-hexacianoferrát(II)-réteg leválasztása

A leválasztást, és a leválasztott réteg tulajdonságait különböző koncentrációjú és különböző koncentrációarányú oldatokban, platina felületen ciklikus voltammetriával, arany felületen piezoelektromos nanogravimetriával csatolt voltammetriás, illetve kronoamperometriás módszerrel vizsgáltuk. A platina felületen végzett előkísérletek

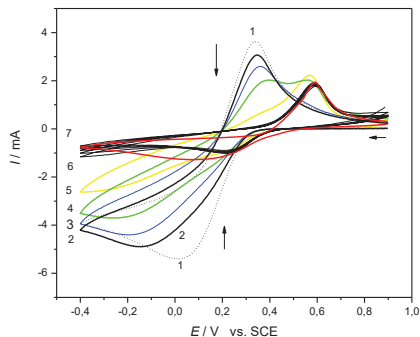
tapasztalatai jól egyeznek az arany felületen végzett mérésekkel. Az 5.1.4. ábrán bemutatjuk a kis és a nagy koncentrációjú oldatokkal kapott eredményeket, platina felületen:



5.1.4. ábra: A ciklikus voltammetriás függvények lefutása különböző kiindulási koncentrációk esetében, platina felületen, 25 mV s^{-1} polarizációs sebességgel. Az összehasonlításhoz szolgáló $0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ -es $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ koncentráció mellett (1, fekete görbe) az $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ koncentrációja $0,0027 \text{ mol dm}^{-3}$ (2, kék görbe), illetve az 1:1 arálynak megfelelő $0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ (3, piros görbe).

A kis és a nagy ittriumion-koncentrációjú voltammogramok lefutása eltérő. Kis Y^{3+} -ion koncentráció esetén, az áramerősség csökkenése mellett a csúcspotenciálok eltolódása tapasztalható (2, kék görbe). Nagy kezdeti koncentrációval, 1:1 arányban indítva a kísérletet az áramerősség csökkenése mellett az oxidációs csúcs árammaximuma a $0,4 \text{ V}$ körüli érték helyett azonnal $0,6 \text{ V}$ -nál jelenik meg (3, piros görbe). A platina felülete közben szemmel láthatóan elveszítette fényét, mattá vált. A két véglet közötti állapotokat az ittriumion-koncentráció folyamatos növelésével, a koncentrációarány változtatásával térképeztük fel (5.1.5. ábra).

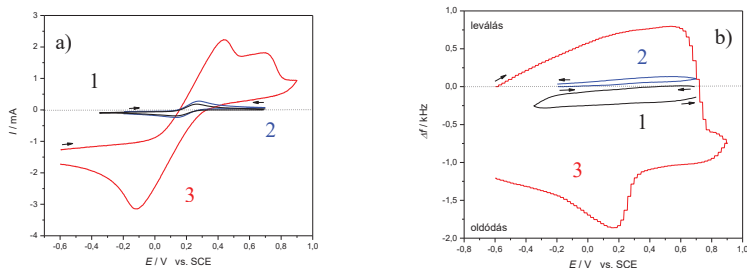
Az 5.1.5. ábra görbesorozata egy teljes átalakulást mutat. A redukciós hullám maximuma a $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ -ra jellemző $0,0 - 0,1 \text{ V}$ körüli értékről (1, pontozott fekete, görbe) kezdetben $-0,2 \text{ V}$ irányába tolódik el, majd a ciklizáció során / hatására az ellaposodó redukciós hullám maximuma visszatér a kiindulási érték közelébe (6, folytonos fekete görbe).



5.1.5. ábra: A ciklikus voltametria függvények lefutása az itriumion-koncentráció fokozatos növelésével platina felületen, 25 mV s^{-1} polarizációs sebességgel. A $0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ -es $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ koncentráció mellett (1, pontozott fekete görbe) az $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ növekvő koncentrációja: 0,0014 (2, folytonos fekete), 0,0027 (3, kék), 0,009 (4, zöld), 0,0195 (5, sárga és 6, fekete), illetve $0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ (7, piros görbe).

A $0,4 \text{ V}$ körüli reoxidációs hullám kezdeti csökkenése után, $0,009 \text{ mol dm}^{-3}$ itriumion-koncentrációtól kezdődően $0,6 \text{ V}$ környékén növekedni kezd egy második oxidációs hullám (4, zöld görbe), ami a további ciklusok, illetve a köztes ciklizáció során uralkodóvá válik. $0,0195 \text{ mol dm}^{-3}$ itriumion-koncentrációnál a voltammogram hasonló lefutású görbévé alakul, mint amit az 1 : 1 arányú, $0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú oldatban észleltünk (piros görbe). A ciklizáció eredménye jól érzékelteti a rendszer változékonyságát, ami minden bizonnyal a felületi réteg változó összetételének köszönhető.

Nagyon hasonló jelenséget figyelhattunk meg arany felszínen is, de ebben az esetben a párhuzamos nanogravimetriás mérések ablakot nyitottak a felületen lejátszódó jelenségekre is. Az 5.1.6. ábrákon a két véglet, a kis és a nagy $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ -koncentrációjú kísérletek eredménye látható, miközben az itriumion-koncentráció összemérhető.



5.1.6. ábra: a) A ciklikus voltammetriás függvények és b) a frekvencia változását érzékelhető függvények lefutása különböző kiindulási koncentrációk esetében, arany felületen, 25 mV s⁻¹ polarizációs sebességgel.

Koncentrációk:

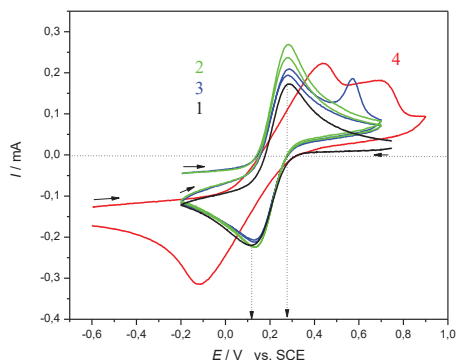
(1, fekete görbe): 0,009 mol dm⁻³ K₃[Fe^{III}(CN)₆]

(2, kék görbe): 0,008 mol dm⁻³ K₃[Fe^{III}(CN)₆] és 0,023 mol dm⁻³ Y(NO₃)₃

(3, piros görbe): 0,125 mol dm⁻³ K₃[Fe^{III}(CN)₆] és 0,0175 mol dm⁻³ Y(NO₃)₃

Az 5.1.6. a) ábrán a nagy különbség ellenére látható, hogy a viszonylag nagy itriumion-koncentráció mellett a kis K₃[Fe^{III}(CN)₆]-koncentrációnak köszönhetően azonos lefutásúak a voltammogramok. Nagy K₃[Fe^{III}(CN)₆]-koncentrációnál - a platina esetében tapasztaltakhoz hasonlóan - a redukciós szakaszban megjelenik a -0,2 V környéki maximum, és az oxidációs fázisban mindkét csúcs. A 5.1.6. b) ábra pedig jól érzékelteti, hogy a K₃[Fe^{III}(CN)₆]-ra nézve híg oldatok esetében eltörpül a frekvenciaváltozás (a leválás és az oldódás mértéke) a nagy koncentrációjú oldathoz képest.

Az 5.1.7. ábrán megjelenítettük a köztes koncentrációjú kísérletek voltammogramjait is, míg az 5.1.8 a-b) ábrákon a hozzájuk tartozó frekvenciafüggvények is láthatók, melyek az egyidejű felületi folyamatokról adnak felvilágosítást. Az 5.1.7. ábrán látható, hogy a szinte változatlan K₃[Fe^{III}(CN)₆] koncentráció mellett az itriumion-koncentráció megkétszerezésével (a platínához hasonlóan) a 0,6 – 0,8 V-os potenciáltartományban az arany felületen is kifejlődik a második oxidációs hullám (3, kék görbe).



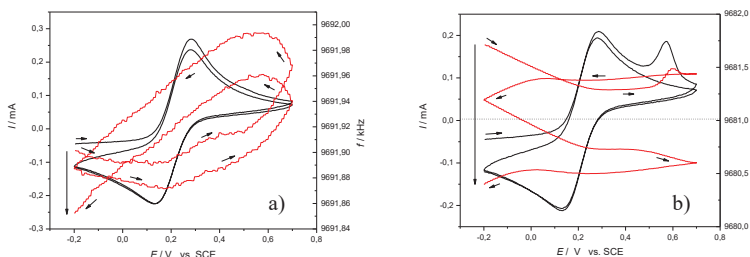
5.1.7. ábra: A ciklikus voltammetriás függvények lefutása az ittriumion-koncentráció változtatásával arany felületen, 25 mV s^{-1} polarizációs sebességgel, különböző kísérletek összeillesztésével.

Koncentrációk: (1, fekete görbe): $0,011 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (összehasonlításul)

(2, zöld görbe): $0,009 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ és $0,009 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Y}(\text{NO}_3)_3$

(3, kék görbe): $0,008 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ és $0,023 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Y}(\text{NO}_3)_3$

(4, piros görbe): $0,125 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ és $0,0175 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Y}(\text{NO}_3)_3$, az áramerősséget az összehasonlíthatóság kedvéért ebben az esetben tízedére csökkentettük.



5.1.8. ábra: A frekvenciaváltozás összehasonlítása az ittriumion-koncentráció növelése hatására.

Egymást követő ciklusok, arany felületen, 25 mV s^{-1} polarizációs sebességgel.

A frekvenciaváltozás és a koncentrációk:

a) $\Delta f = 50 \text{ Hz}$, $0,009 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ és $0,009 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Y}(\text{NO}_3)_3$

b) $\Delta f = 1310 \text{ Hz}$, $0,008 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ és $0,023 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Y}(\text{NO}_3)_3$

Az 5.1.8. a) ábrán látható, hogy a $0,009 \text{ mol dm}^{-3}$ -es $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ koncentrációnál a leválás és az oldódás vetélkedik egymással, és a második ciklus végére 50 Hz -cel csökken a frekvencia, ami 100 ng mennyiségű anyag leválását jelenti. A $0,023 \text{ mol dm}^{-3}$ -es $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ koncentrációnál (5.1.8. b) ábra) az első ciklus stagnálási szakaszai után végül folyamatossá válik a leválás, és 1310 Hz -es a frekvencia-csökkenés. A koncentrációk

ismeretében ez egyúttal azt jelenti, hogy a réteget alkotó anyag oldhatósági szorzatának nagyságrendje kisebb, mint 10^{-4} .

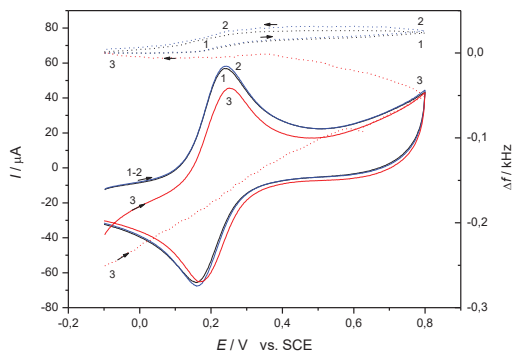
Az előkísérletek tapasztalatai alapján az alábbiakat állapíthatjuk meg:

- Pt és Au esetében a vizsgált $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ és $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ tartalmú rendszerek nagyon hasonlóan viselkednek, ezért legfeljebb kis mértékben függenek az elektródfém minőségétől.
- A rendszer viselkedése nagyon változatos, függ a komponensek koncentrációjától és koncentráció-arányától.
- A csúcsok számának és a voltammetriás görbék alakjának az egymást követő ciklusok, illetve a ciklizáció során bekövetkező változása arra enged következtetni, hogy az elektródfémen képződő termék nem egységes összetételű.
- A leváló réteget alkotó komponenseknek az irodalmi példák ismeretében feltehetően különböző az oldhatósága és a vezetése.
- A réteg képződésével, oldódásával, vezetésével, továbbá a csúcsok változásával kapcsolatos jelenségek értelmezése szisztematikus elemzést igényel.

5.1.3. A leválás és a leoldódás elemzése

A leválás mechanizmusát a koncentrációarányok változtatásával ciklikus voltammetriás és potenciosztatikus üzemmódban nanogravimetriás módszerrel tanulmányoztuk. A kis és a nagy koncentrációjú kísérletek általános hasonlósága, hogy a redukációs fázisban frekvencia csökkenés (adszorpció és/vagy oldódás), az oxidációs fázisban frekvencia növekedés (deszorpció és/vagy oldódás) tapasztalható. A helyzet azonban nem ennyire egységes, mert leválás olykor pozitív potenciálon, a 0,5 – 0,8 V-os potenciáltartományban, az oxidáció során is előfordulhat.

Az 5.1.9. ábrán egy kis kiindulási koncentrációjú és 1:1 komponens-arányú rendszer CV és EQCN függvényei láthatók.



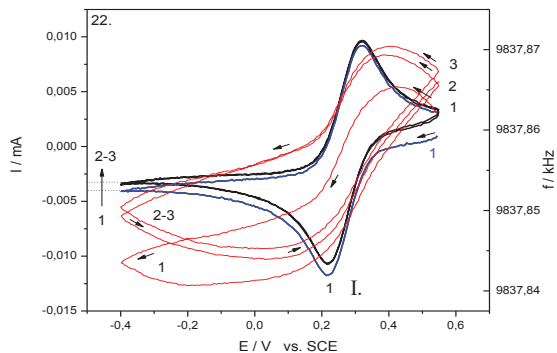
5.1.9. ábra: A ciklikus voltammogramok (folytonos görbe) és az egyidejű EQCN frekvencia függvények változása (pontosított görbe), az ittriumion-koncentráció növelése hatására, arany felületen, $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú KNO_3 oldatban, $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ koncentrációval, 25 mV s^{-1} polarizációs sebességgel, 60 s várakozási idővel $-0,1 \text{ V}$ -on. Koncentrációk: (1, fekete görbe) $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, (2, kék görbe) $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, (3, piros görbe) $1,2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

A ciklusokat 1 perces várakozási idővel, $-0,1 \text{ V}$ -ról indítottuk, ahol a $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ionok egy része előzetesen redukálódott. Az első ciklusban (fekete görbe), amikor mindkét komponens koncentrációja $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ volt, az elektródfém felületén nem észleltünk maradandó tömegváltozást, mert a redukált ionok az ittriumionokkal történő reakció nélkül eldiffundáltak. A második ciklusban (kék görbe) az ittriumion-koncentráció megkétszerezése sem okozott változást. A leválás csak a harmadik ciklusban (piros görbe), egy nagyságrenddel nagyobb koncentrációjú oldatban indult be. Érdekes módon ekkor sem a kezdeti, negatív potenciálon, hanem a pozitív potenciálú, oxidációs tartományban, $0,3 - 0,4 \text{ V}$ környékén, majd a redukációs fázisban láthatóan tovább gyorsult. A 250 Hz -es frekvencia csökkenés $\Delta m = 500 \text{ ng}$ tömegű anyag leválásnak felel meg, aminek nagy része a következő ciklus oxidációs fázisában, a Fe^{3+} -ionokat tartalmazó só nagyobb oldhatósága miatt le is oldódott.

A jelenséget egy másik sorozat egymást követő (22., 23., 24. kísérletének) ciklusain mutatjuk be (5.1.10. – 12. ábrásor), ami a csúcsarányok változása ellenére a jelenségek reprodukálhatóságát is jól érzékelteti. Ebben a sorozatban - a korábbiakkal ellentétben - nagy kezdeti ittriumion-koncentráció mellett ($0,071 \text{ mol dm}^{-3}$) kis értékről indulva a $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ koncentrációját növeltük.

Az 5.1.10. ábrán látható, hogy a CV görbe szimmetriája a megszokott, de a csúcspotenciálok egységesen a pozitívabb potenciál irányába tolódtak el (az I. redukációs csúcs $0,1$

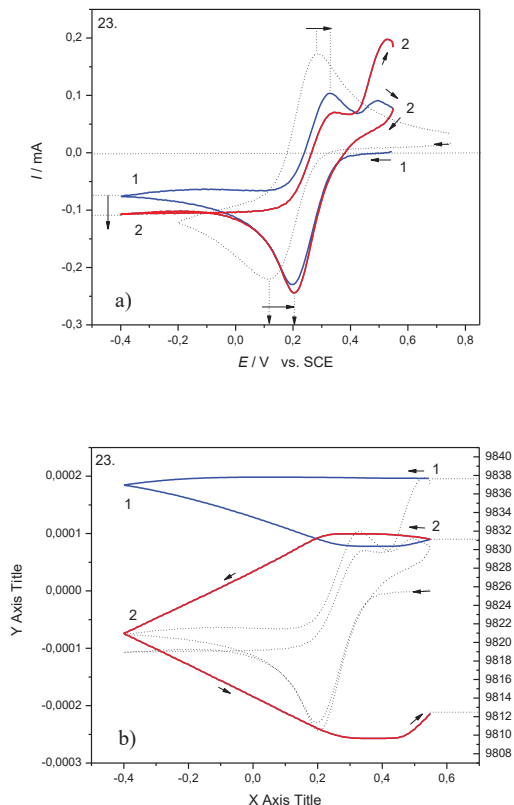
V-ról 0,2 V környékére). Viszont hiába nagy az Y^{3+} -ion koncentráció, ha a reakció-partneré kicsi, a felületen nem történik maradandó tömegváltozás. A ciklizációval nyomon követhető, hogy a frekvencia-változás szinte reverzibilis. Inkább egy nagyon kismértékű oldódás következett be, ami viszont azt jelzi, hogy valamennyi anyag az előző ciklusokban mégis lerakódott az arany felületére.



5.1.10. ábra: A ciklizáció eredményét bemutató CV görbék (az első ciklus kék, a második és harmadik fekete görbe), és a velük egy idejű EQCN függvények (piros görbe), Y^{3+} -ion feleslegben, kis $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ koncentráció mellett, arany felületen, 10 mV s^{-1} polarizációs sebességgel, 3 ciklus. Koncentrációk: $0,071\text{ mol dm}^{-3}$ $Y(NO_3)_3$ és $0,005\text{ mol dm}^{-3}$ $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$.

A következő két ciklussal (23. kísérlet) a $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ -koncentráció növelésének hatását mutatjuk be (5.1.11. a-b) ábra).

Az 5.1.11. a) ábrán látható, hogy csak a hígulás okozta Y^{3+} -ion koncentrációváltozás mellett kétszeresére növelve a $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ koncentrációját látványosan változott a helyzet: Megjelent a második oxidációs hullám (kék görbe), ami a második ciklusban az első hullám rovására tovább növekedett (piros görbe). A redukciós szakaszban ugyan csak egy maximum jelentkezett, de megjegyzendő, hogy a teljes negatív tartományban (0 - -0,4 V között) jelentős diffúziós határáram folyt ($\sim 100\text{ }\mu\text{A}$). Ráadásul az előző kísérlettel szemben (5.1.10. ábra) a második ciklusban nem csökkent, hanem nőtt ez az áramerősség, és az első ciklus csökkenő tendenciájával szemben állandósult. Mivel a diffúzió egyedül nem okozhatta a jelenséget, elképzelhető, hogy a stacionáriussá váló áram a diffúziós határáram és a (nagy koncentrációk esetén a negatívabb tartományban megjelenő) második redukciós hullám eredője (5.1.6 a) és 7. ábra). Bár a diffúziós rétegvastagság négyzetgyökös időfüggésével [83,84] az adott kísérleti körülmények között számított diffúziós határáram (-100 - $-150\text{ }\mu\text{A}$) jól egyezik a megfigyelt értékkel.

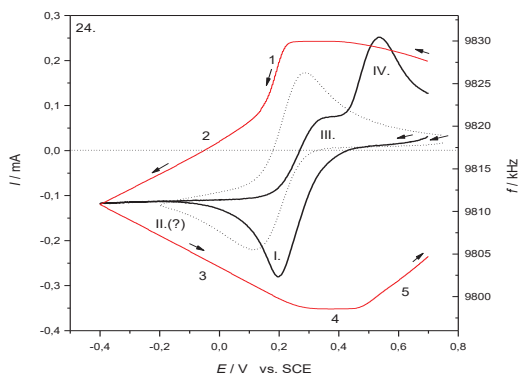


5.1.11. a-b) ábra: A $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ koncentráció növelésének hatását bemutató

a) CV görbe (az első ciklus kék, a második piros görbe) és
 b) a velük egy idejű EQCN függvények (az első ciklus kék, a második piros görbe), arany felületen, 10 mV s^{-1} polarizációs sebességgel, 2 ciklus. Koncentrációk: $0,0675 \text{ mol dm}^{-3} Y(NO_3)_3$ és $0,01 \text{ mol dm}^{-3} K_3[Fe^{III}(CN)_6]$. Az a) ábrán összehasonlítást feltüntetünk a $0,011 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ -oldat voltammogramját is (fekete pontozott vonal).

Az 5.1.11. b) nanogravimetriás ábrán nyomon követhetjük a felületi eseményeket is. Látható, hogy az első ciklus első felében szinte állandó a frekvencia, és csak a negatív potenciálú tartomány végén kezd enyhén csökkenni. Az áramirány megfordulásával kezdődik el az intenzívebb leválás, ami az első oxidációs hullám potenciáltartományáig 7 kHz -es frekvenciacsökkenést eredményez. A második ciklusban sokkal hamarabb

(pozitívabb potenciálon) indul el a rétegképződés, de ekkor sem a redukciós hullám kezdeténél (0,4 – 0,3 V között), hanem csak a csúcspotenciál környékén ($E_p = 0,2$ V), viszont sokkal nagyobb mértékű leválás, 22 kHz-es frekvenciacsökkenés a következménye. A folyamat gyorsaságát jellemzi, hogy a kvarckristály túlterhelésének elkerülése végett a kísérletet a második ciklus után le kellett állítani [85-87].

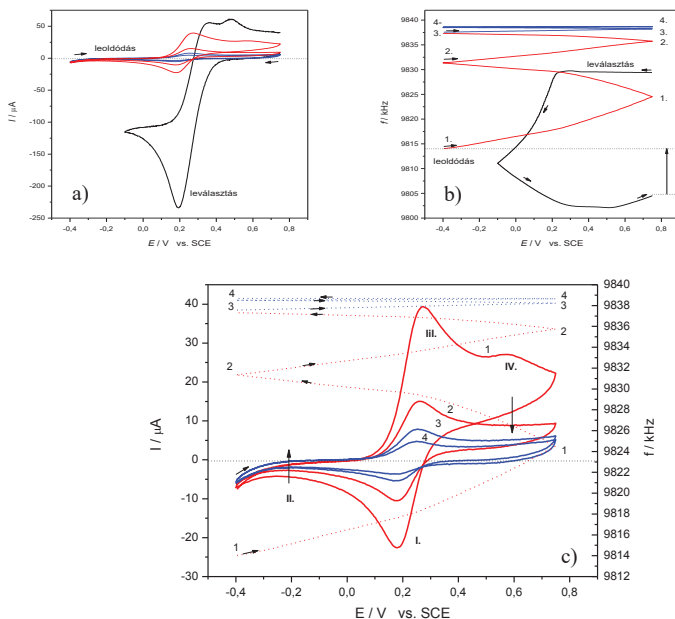


5.1.12. ábra: Az előző kísérlet /ciklus ismétlése változtatlan körülmények között. CV (fekete) és EQCN (piros) görbék.

A következő ciklus (5.1.12. ábra) az előzőekhez képest már csak annyi változást eredményezett, hogy a redukció azonnal beindította a leválást, ami még nagyobb, 30 kHz-es frekvenciacsökkenéshez vezetett, amit a második oxidációs hullám (IV.) 0,5 – 0,7 V körüli potenciáltartományában kezdődő leoldódás csak 1,5 kHz-el csökkentett.

A leoldódás sebességét a leválasztott réteg tulajdonságainak K_2SO_4 -oldatban történő vizsgálatával, valamint a potenciosztatikus kísérletekkel mutatjuk be. Az előző sorozat utolsó leválasztási ciklusa után $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú K_2SO_4 -oldatban folytattuk a kísérletet. Az első két kísérlet eseményeit 2-2 ciklussal az 5.1.13. a-c) ábrák mutatják be. Az 5.1.13.a) ábrán látható, hogy az utolsó leválasztási kísérlethez képest (fekete görbe) a voltammogram aszimmetriája csökkent, az áramerősség sokkal kisebb lett, a csúcspotenciálok kissé visszatolódtak, de a jellemző hullámok megmaradtak. Az 5.1.13. b) ábrán látható, hogy már az oldatcsere során kb. 10 kHz-es frekvencianövekedésnek megfelelő anyag oldódott le. Az oxidáció irányába indítva a kísérletet, az első ciklusban további 15 kHz-nek megfelelő anyag távozott a felületről, mely következtében már az áramirány fordulását követő redukciós szakaszban csökkent az áramerősség. Az 5.1.13.

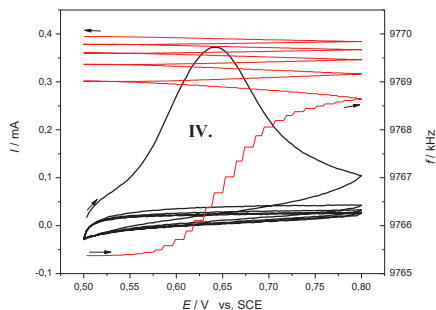
c) nagyobb felbontású ábrán jól látható, hogy a második ciklusban (0,6 V környékén) már nem is domborodik ki a második oxidációs hullám (IV.).



5.1.13. ábra: Az arany felületre leválasztott YHCNFe-réteg tulajdonságainak vizsgálata 0,5 mol dm⁻³ koncentrációjú K₂SO₄-oldatban, 10 mV s⁻¹ polarizációs sebességgel, 2-2 egymást követő ciklusban.

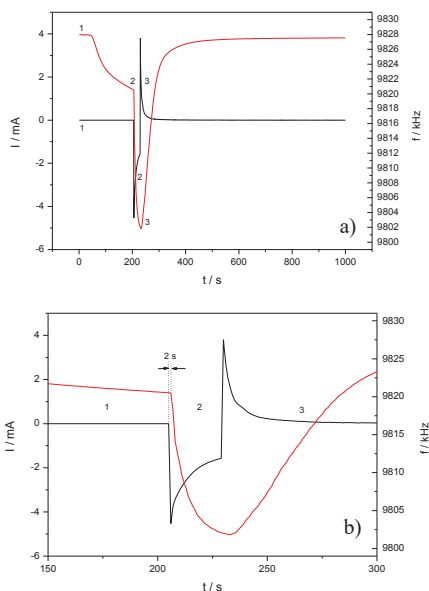
- a) Ciklikus voltammetriás görbék (1.-2. ciklus piros, 3.-4. ciklus kék),
 b) frekvencia függvények (1.-2. ciklus piros, 3.-4. ciklus kék). Az összehasonlítás kedvéért feltüntetjük az utolsó leválasztási ciklus görbeit is (fekete görbék).
 c) Az 5.1.13. a) ábrán bemutatott leoldódás nyomon követése, nagyobb méretben.

Még részletesebben látható a jelenség az 5.1.14. ábrán, ami egyúttal a reprodukálhatóságot is érzékelteti. A másik kísérletsorozathoz tartozó ábrán, a megelőző ciklusban leválasztott réteg oxidációjából származó Y[Fe^{III}(CN)₆] gyors, szinte teljes leoldódását és az áramerősség nagymértékű csökkenését figyelhetjük meg, a leválasztáshoz alkalmazott oldatban, a IV. hullám potenciáltartományában. Jól látható, hogy az első követő ciklusokban a komponens folyamatos csökkenésével csökken az áramerősség, és lelassul a leoldódás.



5.1.14. ábra: A második oxidációs hullámhoz tartozó termék ($\text{Y}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$) gyors leoldódását érzékelhető frekvenciafüggvény (piros), a hozzá tartozó voltammogrammal (fekete), a hullám potenciáltartományában, arany felületen, 25 mV s^{-1} polarizációs sebességgel. Koncentrációk: $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ -ra és $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ -ra nézve egyaránt $0,14 \text{ mol dm}^{-3}$.

Az elektrokémiai leválasztás gyorsaságát és intenzitását legjobban talán a nanogravimetriával kombinált potenciosztatikus módszer, ezen belül a potenciálugrásos módszer szemlélteti (5.1.15 a-b) ábra). Az 5.1.15 a) ábrán látható, hogy az $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ - és Y^{3+} -ionok nagy koncentrációja mellett, 200 s eltelte után a nyugalmi potenciálról 0,0 V-ra „ugratva”, egy nagyon gyors és intenzív leválás történt. 20 másodperc alatt 18 kHz-cel csökkent a frekvencia, ami $36 \mu\text{g}$ anyag leválásának felel meg (a piros frekvenciagörbe 2. szakasza). A frekvenciagörbe lefutásából az is látszik, hogy az ilyen mennyiségű anyag leoldódása is rendkívül gyors, hiszen 0,7 V-ra léptetve a potenciált, nagyjából ugyanennyi idő alatt oldódott le (3. szakasz). Az 5.1.15. a) ábra érdekessége, hogy ilyen nagy koncentrációk esetében potenciál rákapcsolása nélkül, vagyis a nyugalmi potenciálon is történik rétegeképződés (spontán leválás) az éppen frissen készített oldatból (1. szakasz). Az arany felületet korábban leválasztott YHCNFe -réteg borította. Feltehetően ez indukálta az egyébként két nagyságrenddel nagyobb oldhatóságú $\text{Y}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ csökkenő tendenciájú spontán leválást. Hasonló határfelületi leválást figyeltek meg NiHCNFe [33] és InHCNFe [17] esetében is. Az 5.1.15. a) ábra egyúttal meggyőzően mutatja be, hogy a piezoelektromos nanogravimetriás módszer segítségével az ilyen típusú jelenségek is jól tanulmányozhatók.



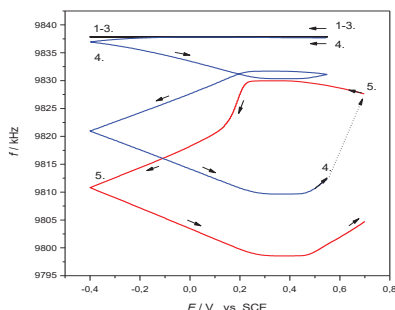
5.1.15. ábra: A leválás és az azt követő oldódás nyomon követése potenciálugrásos módszerrel.

a) A frekvencia függvény (piros görbe) változása a potenciálváltoztatás (fekete görbe) függvényében, 0 – 1000 s időtartam alatt, arany felületen, $0,1225 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ és $0,0175 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Y}(\text{NO}_3)_3$ koncentráció mellett. Az egyes szakaszok potenciálértéke: (1) nyugalmi potenciál $0,36 \text{ V}$ értékkel, (2) $0,0 \text{ V}$ -os tartomány, (3) ugrás $0,5 \text{ V}$ -ra.

b) Kinagyított részlet 150 – 300s között.

Az 5.1.15. b) ábrán kinagyítottuk a lényeges részletet. Annak ellenére, hogy a spontán leváló réteg már előkészíthette a rétegnövekedésre a felületet, a potenciálváltás pillanatától számítva 2 másodpercet késett az intenzív leválás. A 20 másodpercig tartó esemény esetén ez jelentős idő, főleg ha figyelembe vesszük, hogy ebben az időintervallumban folyt a legnagyobb áram.

A bemutatott kísérletek alapján a leválás és az oldódás jelentkezése elég rendszertelennek tűnik. Az egymást követő ciklusok (5.1.9.–11. ábra) frekvencia változását egymásmellé helyezve azonban kiderül, hogy a rendszer önként is tart valahová, és a nyugalmi potenciálon mindkét folyamat lejátszódhat vagy folytatódhat (5.1.16. ábra).



5.1.16. ábra: A frekvencia változásának nyomon követése az egymást követő kísérletek közötti időben, az 5.1.9.-10-11. ábrák frekvenciaváltozásainak összeillesztésével.

Az 5.1.16. ábrán látható, hogy a 4. ciklus után (kék görbe) az 5. ciklus (piros görbe) 15 kHz-el nagyobb frekvencián indul el. Ez azt bizonyítja, hogy az egymást követő ciklusok között eltelt rövid időben az oldódás a nyugalmi potenciálon is folytatódott. Az 5.1.15. a) ábra első szakasza is azt sugallja, hogy a rétegvastagság egy egyensúlyi érték felé tart, amit a fázisok kölcsönhatásán keresztül a rendszer összetétele, koncentráció-aránya határoz meg. A potenciál változtatásával a rendszer kibillenthető / kibillen ebből az állapotból, de a külső kényszer megszüntetésével visszatérni igyekszik a nyugalmi potenciált kialakító állapotba.

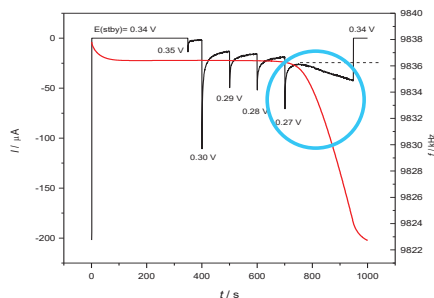
Az ismertetett sorozatokkal bemutatott módszer, a koncentráció fokozatos növelése lényegében modellezi a leválás időbeni lefutását. A koncentrációfüggés egyúttal időfelbontássá válik. A leválás, a réteg kialakulása átmenet a még sok „kristályhibát” tartalmazó diffúz kettősrétegből az adszorpción, gócképződésen és gócnövekedésen keresztül a rendezett kristályszerkezetbe. Azt, hogy az adszorpció mikor csap át gócképződéssé, majd egyenesen gócnövekedéssé, a koncentráció-arányok és a potenciál értéke együttesen határozza meg.

5.1.4. A leválasztás és a leoldódás során tapasztalt jelenségek értelmezése

Mivel még a nagy Y^{3+} - és $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ -ion koncentrációjú oldat sem tartalmaz csapadékot, az elektródfém felületére ugyanakkor leválik az $YHCNFe$ -réteg, arra következtethetünk, hogy a diffúz kettősréteg tartományában - az elektromos erőter hatására - nagyobb a koncentráció, mint az oldatfázisban, és meghaladja az oldhatóság határát.

Az, hogy a leválás a nyugalmi potenciálon is bekövetkezhet (5.1.15. a) *ábra*), valamint, hogy a $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ionok adszorpciója a sokkal nagyobb koncentrációban jelen lévő K_2SO_4 mellett is megtörténik (5.1.2. *ábra*) azt sugallja, hogy a $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ionok adszorpciója kedvezőbb. (A jelenség a szelektív adszorpcióra emlékeztet.) Az elektroneutralitás azonban csak úgy maradhat fenn, ha az anionok magukkal viszik a kationokat is (anion által indukált kation adszorpció). Nyugalmi állapotban egy, az oldatfázissal egyensúlyt tartó réteg és hozzá illeszkedő diffúz réteg alakul ki. A koncentráció és/vagy a potenciál változtatása ebből az állapotból billenti ki a rendszert, ami megmagyarázza a nyugalmi potenciál tapasztalt változását, csúszását is. A koncentráció fokozatos növelésével nő a felületi borítottság, nő a felületi rendezettség, ezáltal megnövekszik a göcképződés valószínűsége, és a korábban diffúz (kettős) réteg megszilárdulhat, kikristályosodhat. A göcképződés - nehézsége miatt - sokkal lassúbb folyamat, mint a gócnövekedés (5.1.11. b) *ábra*, amikor az első ciklus első felében még nem történt semmi, illetve 5.1.15. *ábra*, amikor a leválás 2 másodperccel késlekedett). Bár a gócnövekedés sebessége (a kristályok szimmetriájának megfelelően) irányfüggő, a felület, a felületet már borító réteg és az elektromos erőter geometriájának megfelelően a diffúz kettős rétegben az „elektrolit-kondenzátorlemez” síkszerűen alakulnak ki. Mindehhez a potenciál monoton változásával hozzá adódik az elektródreakció (az ionok redukciója, illetve reoxidációja), és az összetartó erők, azon keresztül az oldhatóság ezzel együtt járó változása. A réteg vastagodása rétegződéssel, egy-egy diffúz réteg („elektrolit-kondenzátorlemez”) megszilárdulásával, megkötődésével történhet: A már meglévő film legkülső rétege által indukált diffúz (kettős) réteg újból és újból leválik, illetve kialakul. Az ionok az elektromos erőter hatására, redoxireakció kíséretében (mikro-) kristállyá szerveződnek. A diffúz rétegek folyamatos újjá épülésének és megkötődésének sorozata elektrokrisztallizációvá válik [88-91].

Az újabb és újabb réteg leválása azt igazolja, hogy például a redukciós szakaszban az elektródfémről elinduló elektronok eljutnak az újonnan képződő réteghez, vagyis a réteg vezet. Az áramerősség csökkenése jelzi, hogy a réteg ellenállása a rétegvastagság növekedésével nő (pl. 5.1.5. és 5.1.7. *ábra*). Itt jegyeznénk meg, hogy bizonyos összetételeknél, koncentrációaránynál a potenciálugrások felvételeken az intenzív leválás mellett az áramerősség növekedését is tapasztaltuk (5.1.17. *ábra*)

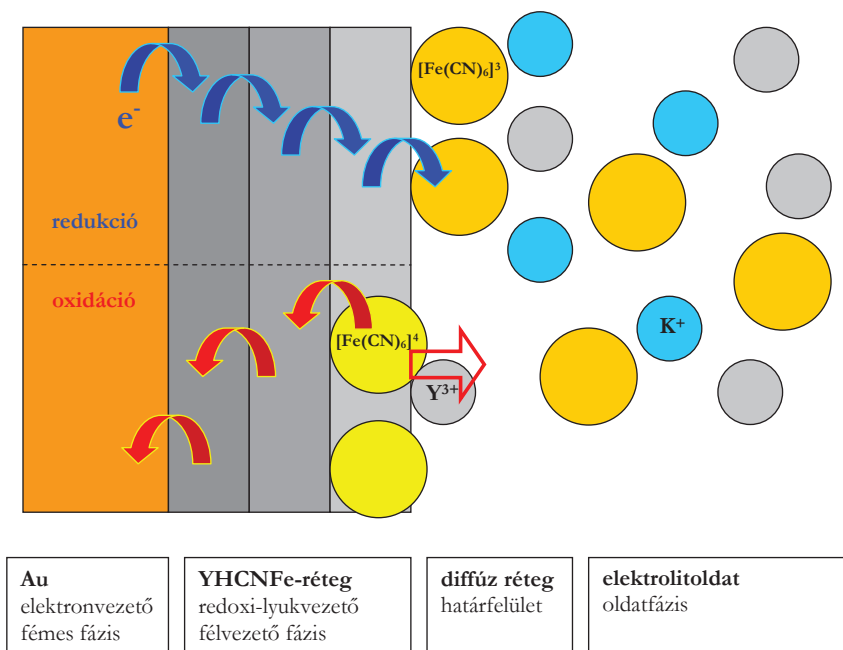


5.1.17. ábra: Az áramerősség növekedése az intenzív leválás potenciáltartományában (0,27 V-ra kapcsolva) arany felületen, $0,1225 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ és $0,0175 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Y}(\text{NO}_3)_3$ koncentráció mellett (fekete) áramgörbe, (piros) a frekvenciafüggvény.

Az 5.1.17. ábrán látható, hogy az utolsó potenciálugrás alkalmával (az első redukciós hullám potenciáltartományában, 0,27 V-nál), amikor a leválás a legintenzívebb, a lecsengő áramerősség növekedni kezd. A jelenséget ugyanebben a mérési sorozatban többször is tapasztaltuk (5.1.22. ábra).

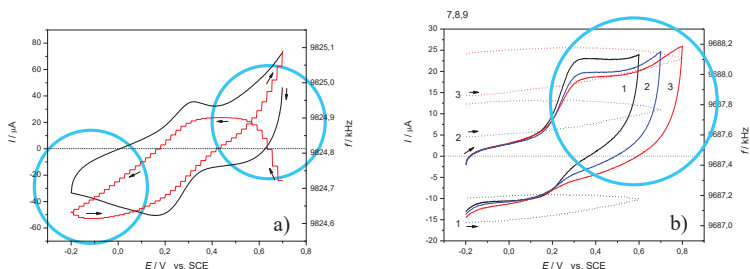
Az egyelőre ismeretlen összetételű YHCNFe-réteg tehát a Berli-ni-kékhez hasonlóan félvezetőként viselkedik, amiben a tovaterjedő, reverzibilis $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ átalakulás alakítja ki az elektronugrás (lyukvezetés) lehetőségét. A félvezető tulajdonság megjelenésének azonban az a következménye, hogy a redoxireakció nemcsak a három fázis találkozásánál játszódhat le, hanem a diffúz (elektrolit-kondenzátorlemez) réteggel közvetlenül érintkező félvezető-réteg felületén is (5.1.18. ábra). A 0,2 – 0,3 V-os potenciáltartományban ezzel értelmezhető a nagyon gyors és intenzív (rétegszerű) leválás (5.1.11., 12., 13., 15. ábrák).

A redukciós szakaszban, az elektronok rétegről-rétegre haladtával redukálódnak a rétegek, míg a legkülső réteghez nem érnek. A negatív töltésfelesleget a módosított elektród legkülső rétege hordozza, amit K^+ - és/vagy Y^{3+} -ionokból álló réteg kompenzálhat. $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ionok jelenlétében azonban az elektrolit kondenzátor „át is üthet”, és a diffúz kettős réteg irányában folytatódó redukció egy újabb réteg leválását eredményezi. A félvezető réteg redoxireakcióként tovaterjedő árama – a kettősréteget feltöltő kapacitív funkción keresztül - redukciós árammá válik, miközben vezetési mechanizmusok váltják egymást (fém-es vezetés \rightarrow félvezetés \rightarrow elektronátlépés, 5.1.18. ábra).



5.1.18. ábra: Az YHCNFe-réteg képződésének és oldódásának modellezése a félvezető tulajdonság figyelembevételével.

Ha az elektrolitoldat a redoxi szempontból inert, mint a K_2SO_4 -oldat, akkor az elektronoknak nincs lehetősége a félvezető rétegből az oldat fázis ionjaira átlépni. A legkülönbözőbb rétegekben töltés halmozódik fel, ami az áramirány megfordulásakor rövid idő alatt távozik. Ezzel a „szuperkapacitás” jellegű folyamattal értelmezhető K_2SO_4 -oldatban a voltammogramok meredekebb lefutása a fordulópontokon (5.1.19. a-b) ábra), ami a leválasztás során alkalmazott oldatokban elmarad (tipikusan az 5.1.11.–12. ábra).



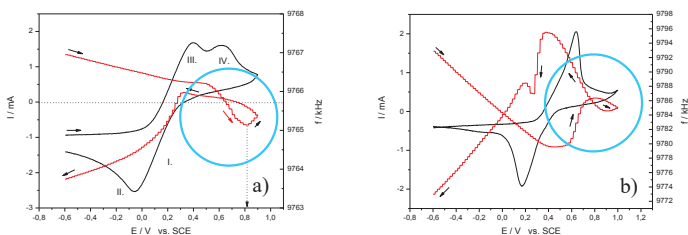
5.1.19 a-b) ábra: YHCNFe-réteg redoxi tulajdonságainak vizsgálata 0,5 mol dm⁻³ koncentrációjú K₂SO₄-oldatban.

Az 5.1.19. a) ábrán látható, hogy a 0,2 - -0,2 V-os potenciáltartományban az áramerősség monoton változása mellett a frekvencia is monoton csökken, ami a film legkülső rétegében felhalmozódó töltés kompenzálására érkező (K⁺-ionok) adszorpcióját jelzi. Az áram fordulópontján egy rövid ideig ugrásszerű az áramerősség változása, amit a frekvencia kicsit megkésett növekedése kísér. Az 5.1.19. b) ábra CV áramgörbéi az áramirány fordultával szintén meredek lefutást mutatnak.

Az oxidációs szakaszban az elektronok az elektródfém irányába haladnak (5.1.18. ábra). A rétegről-rétegre történő vándorlással végül a legkülső rétegen is megjelenik a pozitív töltésfelesleg, amit a [Fe^{II}(CN)₆]⁴⁻-ionok a csökkenő negatív töltés formájában hordoznak. A feleslegessé váló kationok között ébredő elektrosztatikus taszítás és az oxidált forma jobb oldhatósága a réteg gyors és intenzív leoldódásához, lelökődés jellegű rétegleváláshoz vezet [92], amikor a kötődő kristályrétegből újra kötetlen, töltéskompenzáló diffúz réteg keletkezik (5.1.6.b), 5.1.13., 5.1.15. ábra).

A K₂SO₄-oldatban, az oxidációs fázisban töltés-felhalmozódás a leoldódás ellenére is észlelhető, mert a lyukvezetés gyorsabb, mint a felületi átrendeződés. Ezért az áramirány megfordulásakor az áramerősség szintén meredeken változik. Az 5.1.19. a) ábrán látható, hogy a kezdeti, gyors frekvencianövekedés / oldódás az áramerősség gyors csökkenésével jár. Az 5.1.19. b) ábrán, a folyamatos oldódás mellett az egymást követő ciklusok fordulópontján szintén meredek lefutású az áram változása.

A bemutatott ábrák többségén látható, hogy pozitív potenciálon, 0,3 V felett, a réteg oldódása tapasztalható. Kivétel ez alól néhány olyan pillanat, amikor a nagy koncentrációjú oldatban, az oxidációs fázisban stagnál (5.1.11. ábra), sőt rövid időre növekedés helyett csökken a frekvencia (5.1.20. a-b) ábra).



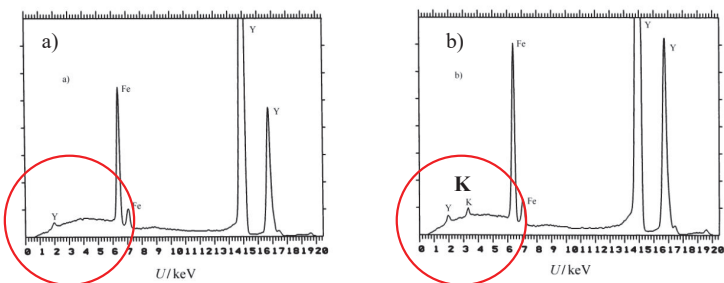
5.1.20. ábra: Rövid idejű frekvenciacsökkenés / leválás (piros görbe) a 0,3 V-nál pozitívabb potenciáltartományban, a második oxidációs csúcs (IV.) terméke oldódásának helyén, arany felületen, 50 mV s⁻¹ polarizációs sebességgel. a) 0,125 mol dm⁻³ K₃[Fe^{III}(CN)₆] és 0,0175 mol dm⁻³ Y(NO₃)₃ koncentrációjánál, b) 0,06 mol dm⁻³ K₃[Fe^{III}(CN)₆] és Y(NO₃)₃ koncentrációjánál.

Valószínű, hogy ilyenkor a kialakuló töltésfelesleg miatt a felületről távozó, ugyanakkor a töltésfelesleg kompenzálása érdekében adszorbeálódni igyekvő ionok hatása kiegyenlíti egymást. A két ellentétes hatású folyamat sebessége összemérhetővé válik.

A leválasztással kapcsolatos kísérletek tapasztalatainak összefoglalásaképpen megállapíthatjuk, hogy a növekvő réteg növekvő ellenállása és az oxidált forma gyors leoldódása azt mutatja, hogy az YHCNFe-kristályok esetében nem alakul ki olyan erős belső kölcsönhatás, mint a Berlini-kékben.

5.1.5. Az YHCNFe-réteg összetételének meghatározása

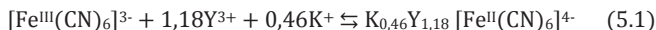
A következő lépésként az YHCNFe-réteg kémiai összetételét próbáltuk meghatározni. Első közelítésben a vasvegyületek analógiájára a leválasztott rétegben minden variáció megjelenhet. A redukált formában a kálium tartalmú KY[Fe^{II}(CN)₆] ($M = 340 \text{ g mol}^{-1}$) és a tisztán ittrium tartalmú Y₄[Fe^{II}(CN)₆]₃ ($M = 991 \text{ g mol}^{-1}$), míg az oxidált formában elsősorban az Y[Fe^{III}(CN)₆] ($M = 301 \text{ g mol}^{-1}$). Az azonosítás céljából kémcsőreakciókkal, különböző sztöchiometriai arányú csapadékokat választottunk le, és ezek alkotó elemeit TXRF technikával határoztuk meg (IV. rész, 4.8.1. fejezet). Az eredményeket az 5.1.21. a-b) ábrákon mutatjuk be.



5.1.21. ábra: A kémiai úton leválasztott csapadékok TXRF spektruma. a) a 4 : 3 térfogataránnyal és b) az 1 : 1 térfogataránnyal készített $Y_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$, illetve $K_xY_3[Fe(CN)_6]_x$ összetételű csapadék. A Mo röntgensugárforrás üzemi adatai: 50 kV és 58 mA, az integrációs idő 1000 s volt.

Az $Y(NO_3)_3 : K_4[Fe^{II}(CN)_6] = 4 : 3$ térfogatarányban összeöntött $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú oldatokkal készült minta nem tartalmazott K^+ -ionokat, és az Y : Fe arány közeli volt az 1 : 1-hez. Ezért a csapadék összetétele az $Y_4[Fe^{II}(CN)_6]_3$ lehet.

Az 1 : 1 térfogataránnyal leválasztott csapadékban megbízhatóan kimutatható volt a K^+ -ionok mennyisége, de meglepetésünkre nem a $KY[Fe^{II}(CN)_6]$ (1 : 1 : 1) arányának megfelelően, hanem a $K : Y : Fe = 0,46 : 1,18 : 1$ arányban. Ez azt bizonyítja, hogy a gyakran alkalmazott 1 : 1 komponensarányú oldatok esetében az elektrokémiai leválasztás során is vegyes összetételű termék keletkezhetett. Figyelembe véve, hogy a csúcs kicsinysége miatt (5.1.21.b) ábra) a K^+ -ionok mennyisége a legbizonytalanabb, az elektroneutralitás feltételének is elegendő, egész számokkal kifejezett összetételre az $K_4Y_8[Fe^{II}(CN)_6]_7$ összegképlet adódik, ami a két redukált forma keveréke lehet. A feltetelezett egy elektronos átalakulásnak az $M = 335 \text{ g mol}^{-1}$ moláris tömeggel az $K_{0,46}Y_{1,18}[Fe^{II}(CN)_6]$ képlet felel meg, a következő reakcióegyenlettel:



Az alkalmazott oldatok koncentrációja alapján az anyag oldhatóságát 25°C -on $s = 5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ -nak találtuk, ami jól egyezik az irodalomban talált értékkel [39]. Az idézett publikáció szerint az $Y(NO_3)_3$ és $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ vizes oldatával leválasztott csapadék összetétele $K_4Y_8[Fe^{II}(CN)_6]_7 \cdot 30H_2O$, oldhatósága $6,2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Az 1 : 1 : 1 arányú só csak K^+ -ionok feleslegében alakul ki, $KY[Fe^{II}(CN)_6] \cdot H_2O$ összetétellel.

5.1.6. Azonosítás a látszólagos moláris tömegek segítségével

A ciklikus voltammetria és az EQCN egy idejű alkalmazása a redoxireakciót kísérő iontranszport tanulmányozásán túl lehetővé teszi a leváló, illetve távozó anyag moláris tömeg alapján történő azonosítását is (elektroanalitikai módszer). A potenciál-áram függvényből számított töltésmennyiség, és a frekvenciaváltozást okozó tömeg ismeretében látszólagos moláris tömeg számítható (II. rész 2.3.2. fejezete). A nano-gravimetriás értéket összehasonlítva a TXRF-es vizsgálat $K_{0,46}Y_{1,18}[Fe^{II}(CN)_6]$ összegképlete alapján számított moláris tömeggel, van esély az összetétel meghatározására. (A módszer az YHCNFe-réteg esetében alkalmazhatónak tűnik, mert a leváló film mechanikai tulajdonsága nem tér el a kvarckristályétól.) Az eredményeket azonban a kvarckristály érzékenysége ellenére körültekintően kell kezelni, mert a leválás-oldódás összetett jellegének megfelelően az egymást követő, vagy párhuzamosan lejátszódó, olykor ellentétes hatású részfolyamatok hatása összeadódik, ami a számított érték pontatlanságához vezethet. A valós értéktől való eltérés az alábbi okokra vezethető vissza:

A kationok az estek többségében vízmolekulák kíséretében mozognak, illetve válnak le, a réteg redoxi folyamatai során pedig vízmolekulák is távozhatnak. Mivel töltést nem fogyasztanak, ezek számát, tömegét a módszerrel nem lehet meghatározni. .

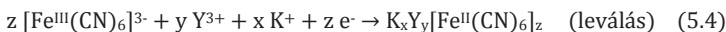
Az áramkihasználás nem mindig, illetve minden szakaszban 100%-os. A töltőáram által felhalmozódó töltés nem különíthető el a felületi redoxireakcióban hasznosuló töltéstől, amire a számítás során a $\Delta f/Q$ hányados érzékeny (2.23 egyenlet).

Az 5.1.15. b) ábra esetében, amikor a spontán leválás után az intenzív leválás 2 másodpercet késett, a számított látszólagos moláris érték nagyon kicsinek ($M_{app} = 188 \text{ g mol}^{-1}$) adódott. Ez nagyon messze van a $K_{0,46}Y_{1,18}[Fe^{II}(CN)_6]$ összetételnek megfelelő $M = 335 \text{ g mol}^{-1}$ moláris tömegtől. A pontatlanság a számított töltés bizonytalanságából adódik. Hiszen a potenciálváltoztatás pillanatában még nagyon kicsi a frekvenciaváltozás, az intenzív leválás időpontjában pedig már kicsi az áramerősség. Az első két másodpercben áthaladt töltésmennyiség (6,4 mC) viszont túlságosan nagy mennyiségű a kettősréteg feltöltéséhez. Ezért valószínű, hogy a töltés egy része a spontán leválás során képződött réteg redukciójára fordítódott.

Tapasztalataink szerint a nagy koncentrációjú kísérletek során, amikor intenzív leválást tapasztaltunk, a reverzibilisnek feltételezett folyamat ellenére a redukciós és oxidációs szakaszban eltérő látszólagos moláris tömeget kaptunk. Jó példa erre az 5.1.12. ábrán bemutatott kísérlet. Az első redukciós csúcs (I.) tartozó 1-es, intenzív leválási régióban, a 0,3 - 0,1 V-os tartományban a számított látszólagos moláris tömeg értéke

$M_{\text{app}} = 698 \text{ g mol}^{-1}$. A stationárius áramú, kisebb, de ugyancsak stationárius leválási sebességű 2-es régióban, a 0,1 - 0,4 V-os tartományban $M_{\text{app}} = 304 \text{ g mol}^{-1}$. Az áram-irány fordultával, a -0,4 - 0,1 V-os tartományban, a 3-as régióban $M_{\text{app}} = 333 \text{ g mol}^{-1}$. Érdekes, hogy a reakció reverzibilitása ellenére az oxidációs fázisban, az I. csúcs III-as párjánál, a 0,2 - 0,4 V-os tartománynak megfelelő 4-es régióban nem változik a frekvencia. A leoldódás csak 0,4 - 0,7 V-os tartományban, az 5-ös régióban történik, $M_{\text{app}} = 298 \text{ g mol}^{-1}$ moláris tömeggel (ami mellelleg rendkívül jól egyezik a leváló $\text{Y}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ moláris tömegével ($M_{\text{app}} = 301 \text{ g mol}^{-1}$).

A 2 és 3 régió értéke elég jól egyezik, annak ellenére, hogy ebben a tartományban is több folyamattal kell számolni. Hiszen a stationáriussá váló nagy áram esetében nem dönthető el, hogy van-e alatta meghúzódó redukciós csúcs. Mivel a K_2SO_4 -oldattal ellentétben, a fordulóponton nem változik ugrásszerűen az áramerősség (5.1.19. ábra), hanem kb. 0,1 V-ig állandó marad, a frekvenciaváltozással együtt ez azt bizonyítja, hogy az elektród felületéhez érkező $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ionok a redukció során folyamatosan leválnak, vagyis az áramkihasználás a 100%-hoz közeli lehet. Ezért ezekhez a régiókhoz tartozó moláris tömegek tűnnek a legmegbízhatóbbaknak. A leválási és oldódási szakasz a részfolyamatok tekintetében is különbözik egymástól, mert az oldódást biztos nem előzi meg előleválás. Ha az I. redukciós hullám teljes töltésmennyiségével számolunk, vagyis 0,42 V-tól kezdődően, amikor a frekvencia valójában még stagnál (5.1.12. ábra), akkor az $M_{\text{app}} = 698 \text{ g mol}^{-1}$ helyett $M_{\text{app}} = 369 \text{ g mol}^{-1}$ látszólagos moláris értéket kapunk. A teljes szakaszra számított látszólagos moláris tömeg azt a feltételezést erősíti meg, hogy az első redukciós lépésben a Berliini-kék analógjaiként az „oldható” $\text{KY}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ összetételű és az „oldhatatlan” $\text{Y}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ összetételű forma (esetleg hidratált) keveréke jelenik meg a felszínen, az alábbi reakcióegyenleteknek megfelelően:

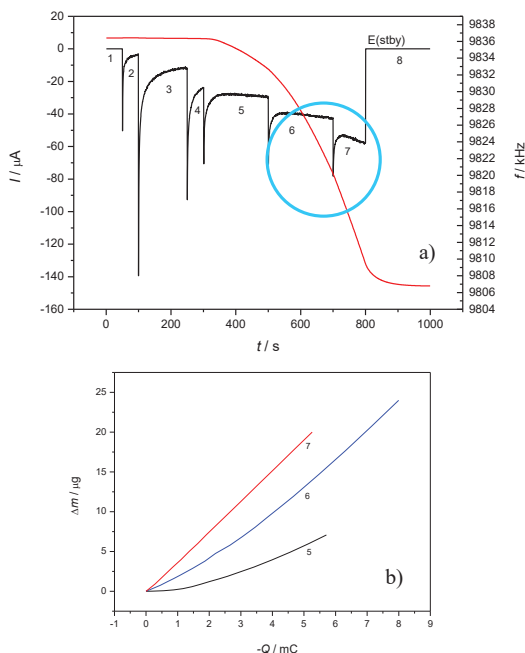


ahol az elektroneutralitás értelmében $x + 3y = 4z$.

$M[\text{KYFe}(\text{CN})_6] = 340$ mellett $M(\text{Y}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3) = 991$, mely esetében $n = 1$ -el és három vasionnal számolva a látszólagos moláris tömeg értékére $M_{\text{app}} = 991/3 = 330$ adódik.

Ugyanakkor, a kiugróan nagy moláris tömeg és a frekvencia 0,4 – 0,2 V közötti stagnálása együtt azt is jelezheti, hogy az elektródreakció esetleg többelektronos. $n = 1$ érték helyett $n = 2$ -vel számolva $M_{\text{app}} = 698/2 = 349$ -et kapunk.

A CV kísérletek eseményeit és moláris tömeg értékeit a potenciosztatikus módszerrel próbáltuk reprodukálni, illetve ellenőrizni (5.1.22.a-b) ábra). A voltammetriás kísérlettel azonos koncentrációjú oldatban (5.1.10., 11., 12. ábra), a potenciál lépcsőzetes változtatásával (potenciálugrással) követtük nyomon a leválás folyamatát, majd a frekvenciaváltozás és töltés ismeretében a látszólagos moláris tömegek mellett az egyes szakaszokra meghatároztuk az áramkihasználást jellemző $\Delta m - Q$ függvényeket is (5.1.22. a-b) ábra).



5.1.22. ábra: a) A potenciálugrásos kísérlet áram (fekete) és frekvencia (piros) görbéje a leválasztás potenciáltartományában, 0,35 és 0,25 V között. Potenciálértékek: (1) tartomány: nyugalmi potenciál 0,36 V-os értékkel, (2) 0,35 V, (3) 0,3 V, (4) 0,28 V, (5) 0,27 V, (6) 0,26 V, (7) 0,25 V, majd újból nyugalmi potenciál 0,34 V-os értékkel.

b) az áramkihasználás érzékeltetése a $\Delta m - Q$ függvénnyel, az 5, 6 és 7 tartományban.

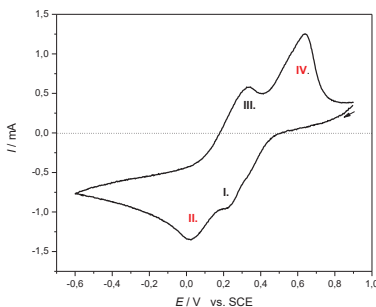
Koncentrációk: 0,0675 mol dm⁻³ Y(NO₃)₃ és 0,01 mol dm⁻³ K₃[Fe^{III}(CN)₆].

Az 5.1.22. a) ábrán jól látható, hogy bár katódos áram folyik, a 0,36 – 0,28 V-os potenciáltartományban tömegváltozás gyakorlatilag nem történik. Az 5.1.22. b) ábra $\Delta m - Q$ függvényein jól látszik, hogy a leválás lassú, kezdeti szakaszában (0,27 V-nál, az 5. régióban) az áramkihasználás még nem 100%-os. Az ide tartozó látszólagos moláris tömeg értéke $M_{\text{app}} = 155 \text{ g mol}^{-1}$. A 6. gyorsuló fázisban már javul a helyzet ($M_{\text{app}} = 318 \text{ g mol}^{-1}$), míg az intenzív leválás szakaszában (0,25 V-nál, a 7. régióban) lineárisra válik a $\Delta m - Q$ függvény, és $M_{\text{app}} = 372 \text{ g mol}^{-1}$ értéket vesz fel. Itt jegyeznénk meg újra, hogy ugyanebben a két régióban - az 5.1.17. ábrával megegyezően - az áramerősség is növekedni látszik (5.1.22. a) ábra).

A potenciálugrások kísérletek kiértékelése megerősítik azt a feltételezést, mely szerint a nagy koncentrációjú oldatokban az elektrokémiai leválasztást előleválás előzi meg. A moláris tömeg meghatározásában azonban további pontatlanságot hordoz az elektródreakció során átlépő elektronok száma (n), ami minden bizonnyal kapcsolatban áll a megjelenő csúcsok számával.

5.1.7. A voltammetriás csúcsok változásával kapcsolatos jelenségek értelmezése

Több nagy koncentrációjú kísérletben nemcsak a második oxidációs hullám jelent meg, hanem kettévált a redukciós csúcs is (5.1.23. ábra).

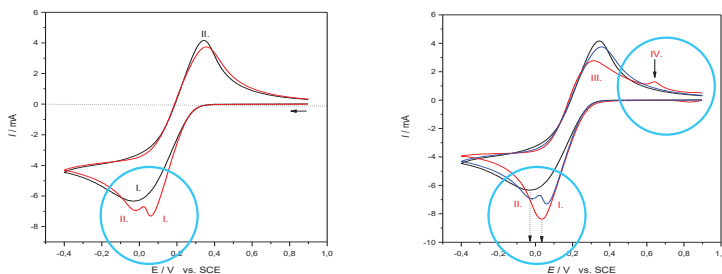


5.1.23. ábra: A redukciós csúcs kettéválása Au-felületen, 0,5 mol dm⁻³ koncentrációjú K₂SO₄-oldatban, 0,0175 mol dm⁻³ Y(NO₃)₃ és 0,125 mol dm⁻³ K₃[Fe^{III}(CN)₆] koncentráció mellett, 50 mV s⁻¹ polarizációs sebességgel, kalomel elektróddal szemben.

A csúcsok nagyságából, és a korábban vázolt eltolódásából (5.1.11. ábra) arra következtettünk, hogy az I. hullámnak a III., a II.-nak pedig a IV. a párja. Logikusnak tűnik, hogy egy töltéssel már rendelkező átmeneti termék nehezebben redukálódik, illetve

oxidálódik. Ez a többelektronos elektródsreakció lehetőségét igazolná, csak hogy az $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ionok redukciója miatt igényelne 2 elektront?

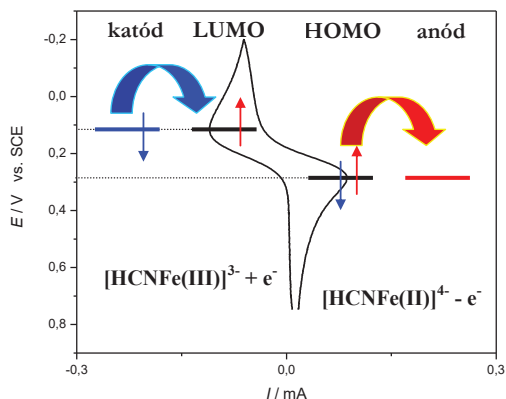
A jelenség további vizsgálata céljából a $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -oldathoz részletekben FeCl_3 -oldatot adagoltunk. Néhány ciklus után feltehetően valamelyik Berli-ni-kék összetételű réteg alakult ki a platina felületén. A következő ciklusok egyikében kettévált a redukciós csúcs, majd a további ciklusok eredményeképpen 0,6 – 0,7 V között megjelent egy második oxidációs hullám is (5.1.24. a-b) ábra). Az YHCNFe-réteghez hasonlatos viselkedésből arra következtethetünk, hogy a jelenség nem a kísérő kationokhoz, hanem a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ -ionokhoz kötődik.



5.1.24. ábra: $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ -oldatban a vas(III)-ionok hatását bemutató voltammogramok platina felületen, 25 mV s^{-1} polarizációs sebességgel.

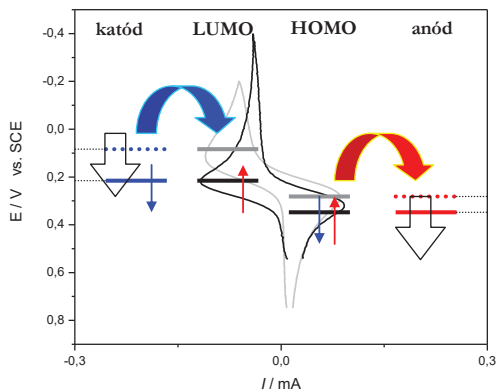
- a) $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ -oldat (fekete) és a 4. ciklus voltammogramja (piros görbe) $0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ és $0,0015 \text{ mol dm}^{-3}$ FeCl_3 koncentráció mellett.
- b) a 11. ciklus voltammogramja (piros görbe) $0,14 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ és $0,004 \text{ mol dm}^{-3}$ FeCl_3 . Összehasonlítául feltüntetjük az előző ábra voltammogramjait is (fekete és kék görbe).

A tapasztalatokat anyagszerkezeti alapon, a HOMO-LUMO jellegű pályák kvalitatív alkalmazásával (II. rész, 2.2.1. fejezet) próbáltuk modellezni, illetve értelmezni (5.1.25.-27. ábra). A csúcspotenciálok jelöljék egyúttal az elektronállapotok energiaszintjét (fekete nívók), a kék és piros nívók pedig az elektronok helyzeti energiáját a katódon, illetve az anódon. Az egyszerűség kedvéért tekintsünk el a hőmérséklet-függéstől, és az elektronok átlépése az azonos energiájú szintek között legyen kedvező. Az 5.1.25 ábra a legegyszerűbb esetet érzékelteti. A $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ -oldatban függetlenek a $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ionok egymástól. A redukció során az elektronok a legalsó betöltetlen (LUMO-típusú) pályára lépnek. A $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ion esetében ez egyúttal az a (HOMO) pálya, amelyen a párosítatlan elektron helyezkedik el. Egy elektron felvételével nem sérül a komplex szerkezete, anyagszerkezeti szempontból ezért reverzibilis a redoxi átalakulás.



5.1.25. ábra: Az elektronátadás modellezése a független $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ionok esetében.

Az elektron felvételével a félig betöltött HOMO-állapot betöltötté válik, ezért az oxidáció során ugyanerről a nívóról lép egy elektron az anódra. A nívók energia-különbségében az elektronpár szétválasztása mellett megjelenik a halmaz szintű részfo-lyamatok hatása is (diffúzió). Az elektródreakció során amikor az ionok függetlenek maradnak egymástól, az adszorpció és deszorpció kívül más nem történik.



5.1.26. ábra: Az elektronátadás modellezése az Y^{3+} -ionokkal kölcsönhatásba lépő $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ionok esetében, kis koncentrációjánál, vékony réteg képződése során.

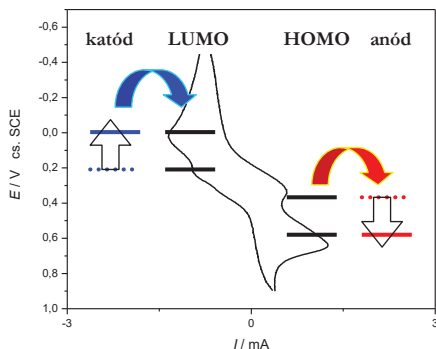
Ittriumionok jelenlétében változik a helyzet. Ha az Y^{3+} -ionok a kristályszerkezetben ak-ceptorként (ha gyengén is, de) kölcsönhatásba lépnek a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ionok nitrogénjé-nek nemkötő elektronpárjával, akkor megszűnik $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ionok függetlensége, és

megváltozik a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ -ionok töltéeloszlása. A datív kötés kialakulása miatt elektronhiányosakká válnak. Ez a LUMO és HOMO jellegű elektronállapotok energiájának csökkenését vonja maga után, ami makroszkópiusan a csúspotenciálok pozitív irányú eltolódásában jelentkezik. A redukciós és oxidációs hullám ebben az esetben azonos irányba mozdul el (5.1.11. a) ábra). A katód potenciálját nem kell a negatív irányba növelni, mert a réteg könnyebben (pozitívabb potenciálon) redukálódik (fekete görbe), mint a $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ionok a $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ -oldatban (szürke görbe).

Csakhogy a $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ - és a $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ionok az amúgy is gyenge komplexképző ittriumionokkal szemben nem egyformán jó ligandumok. A nagyobb töltésű központi iont tartalmazó komplexionban ugyanannyi datív kötésű elektronpárra nagyobb elektrosztatikus vonzás nehezedik, mint a Fe^{2+} -ionokat tartalmazóban. Ez a hatás a C – N kötésen keresztül a nitrogénatomok nemkötő elektronpárjaig terjed, ami által a $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ionok nitrogénatomja rosszabb donorrá válik. Ezért az YHCNFe(II) rétegben az Y^{3+} - és az $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ionok között kialakuló kölcsönhatás inkább kovalens jellegű. Vagyis lehetőség nyílik a polinukleáris komplex kialakulására, ami a polimer jellege miatt nem oldódik.

Az $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ionok kisebb komplexképző hajlama miatt az $\text{Y}^{3+}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ viszont inkább ionos jellegű só, két nagyságrenddel nagyobb oldhatósággal. (A kötés és rácstípus különbözőségének megfelelően a vezetési tulajdonság is eltérő.)

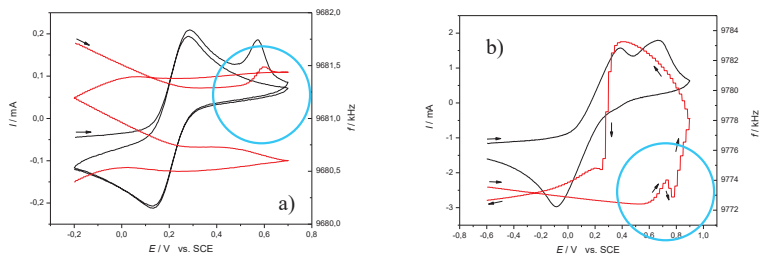
Kis $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ -koncentráció esetén, amikor legfeljebb egy monoréteg képződik, egy cikluson belül reverzibilisnek tekinthető a leválás és az oldódás. Nagy koncentráció és 1:1 arány esetében azonban megszűnik a $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ionok függetlensége az elektródfém felületén, ami a rétegenkénti leválással rétegeképződéshez, elektrokémiai úton indukált kristályosodáshoz vezet.



5.1.27. ábra: Az elektronátadás modellezése az Y^{3+} -ionokkal kölcsönhatásba lépő $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ -ionok esetében, nagy kezdeti koncentrációnál, nagy mennyiségű anyag leválása során.

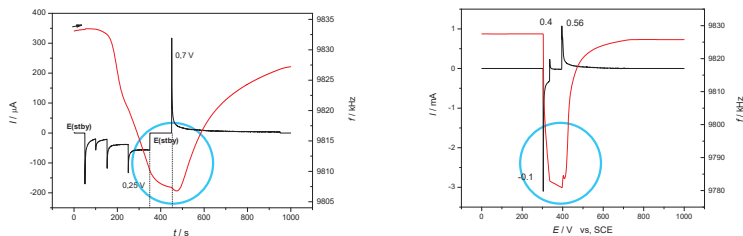
A nagy koncentrációk esetében azonban a csúcsok is szaporodnak. Ha a redukció során minden $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ion redukált, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ -formába kerül, akkor nem indokolt egy második oxidációs csúcs megjelenése, hiszen a többi oldatbeli ionnak nincs redoxi aktivitása. A nagyobb energiaszükséglet viszont jelenthet szilárd fázisú szerkezeti átalakulást is, amikor a potenciál növelésével járó elektromos munka fedezi a fázisátalakulás energiaszükségletét. (A redukció, illetve az oxidáció még a komplexionokon belül is okoz kötéstávolság-változást.)

Egy sorozaton belül nem reprodukálható, ugyanakkor szinte minden sorozatban jelentkezett olyan effektus, amikor a frekvenciaváltozás - valószínű az egymással vetélkedő folyamatok miatt - bizonytalanná vált (5.1.28.-29. ábrák).



5.1.28. ábra: Ciklikus voltammogramokon észlelt bizonytalan frekvenciaváltozások az Au / kalomel / 0,5 mol dm^{-3} K_2SO_4 -oldat rendszerben

- a) 0,023 mol dm^{-3} $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ és 0,009 mol dm^{-3} $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ koncentrációval, 25 mV s^{-1} polarizációs sebességgel.
 b) 0,0175 mol dm^{-3} $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ és 0,125 mol dm^{-3} $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ koncentrációval, 50 mV s^{-1} polarizációs sebességgel.



5.1.29. ábra: A potenciostatisztikus kísérletek során észlelt bizonytalan frekvenciaváltozások.

- a) Au / kalomel / 0,5 mol dm^{-3} K_2SO_4 -oldat rendszerben, 0,0675 mol dm^{-3} $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ és 0,01 mol dm^{-3} $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ koncentráció mellett.
 b) Au / kalomel / 0,06 mol dm^{-3} $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ és 0,06 mol dm^{-3} $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ koncentrációval.

A csúcsok szaporodásában nem lehet szerepe az ittriumionoknak, mert a vizsgált potenciáltartományon belül nem vesz részt a redoxi folyamatban, továbbá a csúcsokat szimbolizáló HOMO-LUMO állapotok mozgása éppen ellentétes irányú az ittriumionok tapasztalt hatásához képest. Hiszen a nehezebben redukálódó formához magasabb energiájú LUMO, a nehezebben oxidálható formához pedig alacsonyabb energiájú HOMO tartozik (az 5.1.26. – 27. ábrák összehasonlítása).

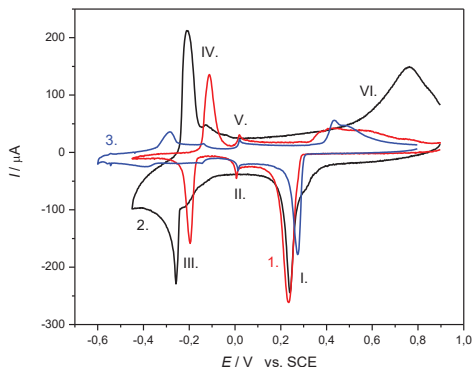
A több csúcs azonban olyan több elektronos folyamatot is jelölhet, amit egyúttal valamilyen szerkezeti változás kísér. Az YHCNFe-kristályokban a részecskék közötti kölcsönhatás további lehetőségét kínálja fel a Fe^{3+} -ionok párosítatlan elektronja. A d-mező komplexei, valamint fémorganikus vegyületek között gyakoriak a fém-fém kötések. Egy kötőelektronpárral létesült kapcsolat felbontásához a lazító jellegű pályára (a tiltott sávval elválasztott LUMO-állapotra) kell léptetni az elektronokat, aminek magasabb az energiaszintje, mint a párosítatlan elektront hordozó nemkötő (betöltetlen HOMO-) állapotnak. Az oxidációs lépésben, egy kialakuló kölcsönhatás elektronhiányos átmeneti termékéről nehezebb leszakítani még egy elektront, ezért indokolt az energiaigény növekedése. Elképzeltető, hogy a reagensek nagy koncentrációja esetén a spontán leváló $\text{Y}^{3+}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ rétegben a „szingli” $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ionok között Fe-Fe kapcsolat létesül, és a $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ionok polinukleáris komplex helyett dimereket alkotnak. Ezek redukciója, vagy szerencsés esetben újra alakulása nemcsak idő, hanem energiaigényes folyamat is, ami nem áll ellentmondásban a frekvencia és a csúcsok tapasztalt változásával, miközben még változatosabb összetételű réteg kialakulásához vezet.

5.2. A $(\text{PP})_x(\text{RuCl}_3)_y$ nanokompozit-réteggel kapcsolatos eredmények

Az összehasonlítás érdekében a $(\text{PP})_x(\text{RuCl}_3)_y$ nanokompozit redoxi tulajdonságainak vizsgálata mellett szükségesnek tartottuk az α - RuCl_3 és a polipirrol viselkedésével kapcsolatos kísérleteket az aktuális körülmények között megismételni. Ezért röviden, ezek ismertetésére is kitérünk.

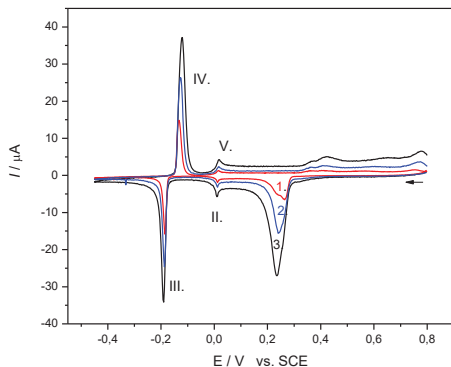
5.2.1. Az α - RuCl_3 redoxi átalakulásával kapcsolatos tapasztalatok összefoglalása

Az α - RuCl_3 redoxi tulajdonságait grafit (PIGE) felületen ciklikus voltammetriával, arany felületen a CV-vel egyidejű nanogravimetriával (EQCN-nel) vizsgáltuk. Az α - RuCl_3 egyelektronosnak feltételezett redoxi átalakulásához a CV felvételek alapján zavarba ejtően sok csúcs tartozik (5.2.1. ábra).



5.2.1. ábra: α -RuCl₃ jellegzetes csúcsai különböző elektrolitokban grafiton (PIGE), kalomel elektróddal szemben, 0,5 mol dm⁻³ NaCl-oldatban 25 mV s⁻¹ (1. piros görbe), 1 mol dm⁻³ LiCl-oldatban 50 mV s⁻¹ (2. fekete görbe), illetve 0,5 mol dm⁻³ KCl-oldatban 25 mV s⁻¹, polarizációs sebességgel (3. kék görbe).

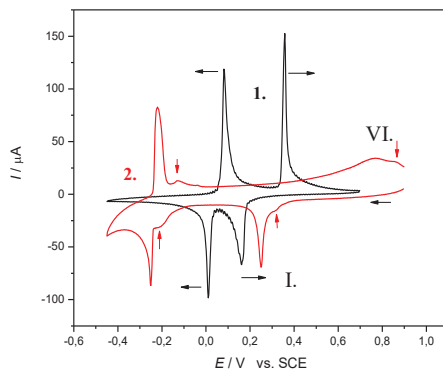
Az 5.2.1. ábrán látható, hogy az α -RuCl₃ jellegzetes csúcspárjai a lítium-, nátrium-, kálium-klorid oldatokban egymáshoz képest kissé eltolódva, de azonos potenciáltartományban jelennek meg [49]. Csábító feltételezés, hogy az I., II. és III. csúcsok a Ru³⁺-ionok $\text{Ru}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Ru}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Ru}^+ + e^- \rightarrow \text{Ru}^0$ sorozatos redukcióját, míg a IV., V., VI. csúcsok a Ru-atomok (többé-kevésbé) reverzibilis reoxidációját érzékelte-tik. A III.-IV. csúcspár (az I.-VI. csúcspárhoz képest) nagyfokú reverzibilitást érzékeltető, meredek lefutású, keskeny, tűszerű alakja (5. 2. 2. ábra) az adatomos leválás csúcspárjaihoz hasonlítanak [93].



5.2.2. ábra: Az α -RuCl₃ tűszerű III. és IV. csúcspárja grafiton. α -RuCl₃ - PIGE / 0,5 mol dm⁻³ NaCl rendszer, 2 mV s⁻¹ (1. piros), 5 mV s⁻¹ (2. kék), és 10 mV s⁻¹ polarizációs sebességgel (3. fekete görbe).

A feltételezést megerősíteni látszik a tapasztalt „memória effektus”, miszerint az alapon felvétele, illetve az elektród tisztaságának ellenőrzése során, a grafit elektród néhány milliméteres darabjának levágása után is kimutathatók a „Ru-nyomok” (4.4. fejezet, 4.1. ábra). Bár a ruténiumatomok leválása termodinamikai szempontból (akár párhuzamos folyamatként) elképzelhető, a fotoelektron-spektroszkópiai módszerrel történő kimutatásuk egyelőre nem járt sikerrel. Ezért maradt az irodalomban elfogadott vélemény, miszerint a sok csúcs a ruténium vegyes vegyértékállapotú megjelenésére utal [52–54]. Ennek megfelelően, a csúcsok összetartozásának, „rokonságának” felderítésében az elektrolit minőségének és koncentrációjának változtatása, valamint az oxidáció és redukció erőyességének fokozása segített.

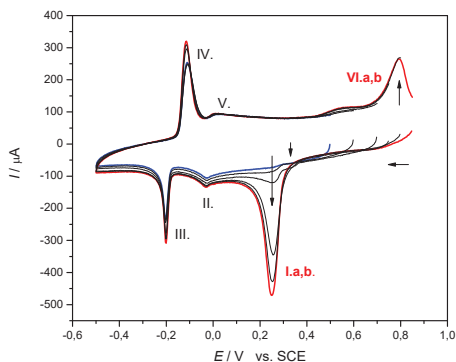
A telített lítium-klorid-oldatban végzett kísérlet hívta fel a figyelmet arra, hogy alapvetően csak két csúcspárral kell számolni, melyek a hígítás hatására duplázódnak meg (5.2.3. ábra, 2. piros görbe).



5.2.3. ábra: Az α - RuCl_3 redoxi átalakulása telített (1., fekete görbe) és $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ (2., piros görbe) koncentrációjú LiCl -oldatban, grafiton, kalomel elektróddal szemben, 2 mV s^{-1} (1.), illetve 10 mV s^{-1} (2.) polarizációs sebesség mellett, különböző időpontban felvitt rétegekkel.

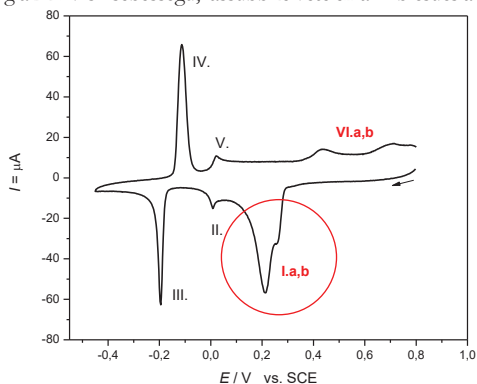
Az 5.2.3. ábrán jól látható, hogy az α - RuCl_3 redoxi átalakulása grafiton, telített LiCl -oldatban két lépésben játszódik le, és bár eltérő mértékben, de mindkét lépés reverzibilis. A hígítás során a csúcsok mindkét irányba történő eltolódásával nemcsak a csúcspotenciálok közötti különbség növekszik, hanem mindegyik csúcs mellett kísérő hullám jelenik meg, továbbá az I. – VI. csúcsokhoz tartozó átalakulás irreverzibilisebbé válik.

Erélyesebb oxidációval, illetve redukcióval a nátrium-klorid-oldatban is kimutatható az I. – VI. csúcsok felbomlása, illetve a IV. – V. csúcsok rokonsága (5.2.4. – 5.2.9. ábrák).

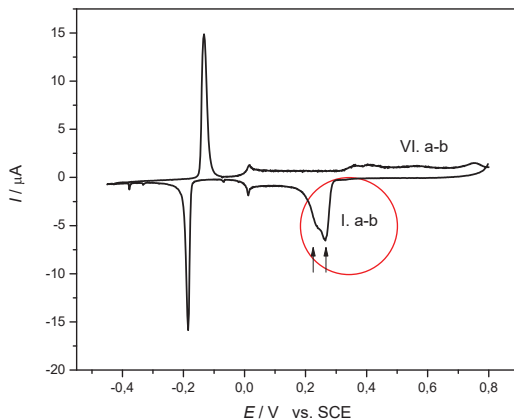


5.2.4. ábra: A kezdeti potenciál pozitív irányba történő növelésének hatása az α -RuCl₃ redukció-jára, és az azt követő oxidációra. α -RuCl₃ - PIGE / 0,5 mol dm⁻³ NaCl rendszer, 50 mV s⁻¹ polarizációs sebesség, egymást követő 6 ciklussal.

Az 5.2.4. ábrán látható, hogy egyre pozitívabb potenciálra léptetve ($E_{\text{start}} = 0,5 \rightarrow 0,85$ V), az egyre erőteljesebb oxidáció hatására a VI. csúcs környezetében egy második csúcs kezd kialakulni (VI. a és b), ami a következő ciklusokban az I. csúcs folyamatos növekedéséhez vezet. Az első három ciklusban az I. csúcs még kettéválik (I.a és b), majd a továbbiakban egy kiszélesedő csúccsá fejlődik. A további CV felvételeken az is látható, hogy az I.a és I.b csúcsok mérete és aránya változó (5.2.5. és 5.2.6. ábra). A 25 mV s⁻¹ polarizációs sebességű felvételen az I.a, míg a 2 mV s⁻¹ sebességű, lassúbb felvételen az I.b csúcs a nagyobb.

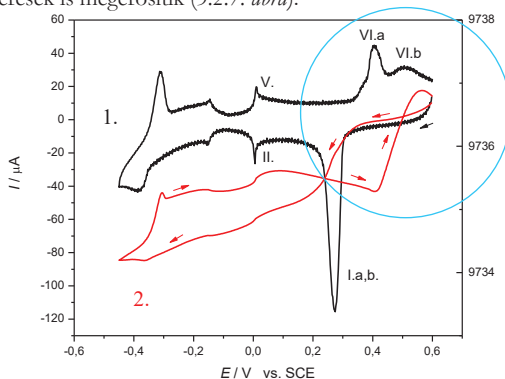


5.2.5. ábra: Az I. csúcs felbomlása, és az I. a-b csúcsok aránya, ha a kezdeti, illetve végpotenciál 0,8 V. α -RuCl₃ - PIGE / kalomel / 0,5 mol dm⁻³ NaCl rendszerben, 25 mV s⁻¹ polarizációs sebességgel.



5.2.6. ábra: Az I. csúcs felbomlása, és az I. a-b csúcsok aránya, ha a kezdeti, illetve végpotenciál 0,8 V. α -RuCl₃ - PIGE / kalomel / 0,5 mol dm⁻³ NaCl rendszer, 2 mV s⁻¹ polarizációs sebességgel.

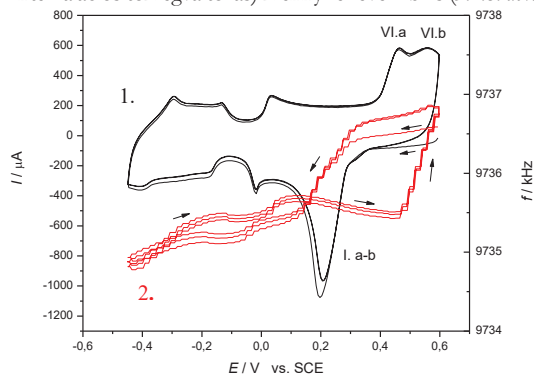
A VI. a – b csúcs összetartozását arany felületen, kálium-klorid-oldatban a CV-vel egyidejű EQCN mérések is megerősítik (5.2.7. ábra).



5.2.7. ábra: Az α -RuCl₃ ciklikus voltammogramja arany felületen (1. fekete görbe) 0,5 mol dm⁻³ koncentrációjú KCl-oldatban, 2 mV s⁻¹ polarizációs sebességgel, kalomel elektróddal szemben, és a vele egyidejű EQCN frekvencia válaszfüggvény (2. piros görbe).

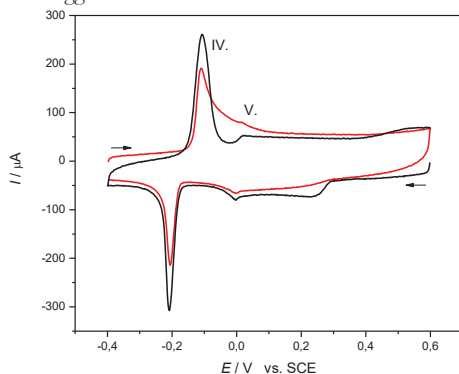
A 5.2.7. ábrán látható, hogy kálium-kloridban korábban, már 0,4 V környékén, karakteresebben jelenik meg a VI. a – VI. b csúcs. Az is látható, hogy a frekvencia csak az oxidáció teljessé válásakor, a VI. b csúcsnál (0,5 – 0,6 V-os tartományban) kezd növekedni, a redukció során beépült kationok távozása miatt [9,10]. A felvétel egyúttal azt is igazolja, hogy az oxidáció során még nem keletkeztek Ru(IV) részecskék, mert az kloridionok beépülését igényelné, ami tapasztalt tendenciával szemben tömegnövekedéssel, vagyis a frek-

vencia csökkenésével járna. Az α -RuCl₃ datív kötészű klórhidak által kialakított – komplex-polymer - jellegű szerkezete annyira kompakt, hogy annak átépülése (további anionok belépése) nagyobb elektromos munkát, pozitívabb potenciált igényel. A ciklizálás azt is érzékelteti, hogy a redoxi átalakulás során a felületi tömegváltozás (ami az α -RuCl₃-réteg szempontjából interkalációs tömegváltozás) mennyire reverzibilis (5.2.8. ábra)



5.2.8. ábra: A felületi tömegváltozás reverzibilitása. α -RuCl₃ három ciklusos voltammogramja (1. fekete görbe) 0,5 mol dm⁻³ KCl-oldatban, 50 mV s⁻¹ polarizációs sebességgel, kalomel elektróddal szemben, és a vele egyidejű EQCN frekvencia válaszfüggvény (2. piros görbe).

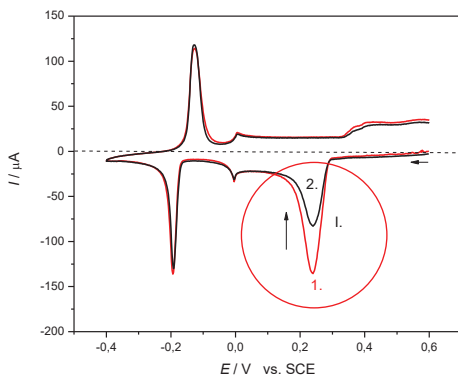
Az I.-VI. csúcsok után a IV.-V. csúcsok összetartozását a negatív potenciálról indított ciklus igazolja. Az 5.2.9. ábrán látható, hogy néhány másodperces várakozás után -0,4 V-ról indítva a ciklust, megváltoznak a csúcsarányok. Az V. csúcs IV. csúcs rovására növekedett meg, és a korábban egymástól független csúcsok az V. csúcs növekedése miatt olvadnak össze.



5.2.9. ábra: A IV. és az V. csúcs összetartozása. α -RuCl₃ - PIGE / 0,5 mol dm⁻³ NaCl rendszer, 0,1 V s⁻¹ polarizációs sebességgel, 0,6 V-ról indított első ciklus (1. fekete), és - 0,4 V-ról indított tizedik ciklus (2. piros görbe).

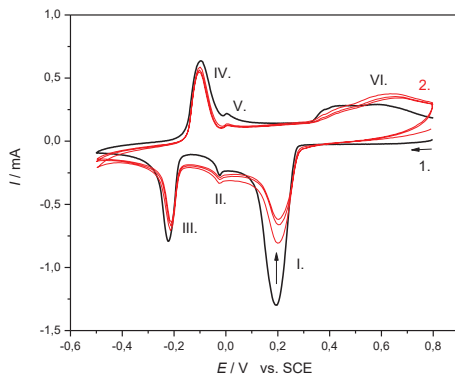
Az 5.2.8. és 5.2.9. ábrák összehasonlítása alapján látható, hogy NaCl-oldatban (a KCl-oldattal ellentétben) 0,6 V-ig haladva csak részleges az oxidáció. Ezért az azt követő redukció során csak a könnyebben oxidálódó forma alakulhat vissza, a nehezebben oxidálódó forma redukált állapotban marad. Következésképpen biztos, hogy a RuCl_3 NaCl-oldatban, 0,6 V-os kezdeti, illetve végpotenciállal vegyes vegyértékű állapotban van jelen. Ennek a továbbiakban azért van jelentősége, mert a nanokompozit tulajdonságainak vizsgálata során, NaCl-oldatban, a polipirrol védelme érdekében nem alkalmaztunk 0,6 V-nál nagyobb kezdeti potenciált.

Az $\alpha\text{-RuCl}_3$ rendkívül jellegzetes, és a későbbiekben is felhasznált sajátossága, hogy arany felületen, a legelső ciklus során irreverzibilis szerkezeti átalakulást (stresszt) szenved, melyet az EQCN az I. csúcs potenciáltartományában, minden elektrolitban rendkívül nagymértékű tömegcsökkenéssel jelez, továbbá a második ciklusban nagymértékben lecsökken I. csúcs árama [50,51]. Az utóbbi jelenség grafiton is kimutatható (5.2.10. ábra).



5.2.10. ábra: $\alpha\text{-RuCl}_3$ irreverzibilis átalakulása 0,6 V-os kezdeti potenciállal. $\alpha\text{-RuCl}_3$ - PIGE / kalomel / 0,5 mol dm^{-3} NaCl rendszer, 20 mV s^{-1} polarizációs sebességgel a legelső ciklus (1. piros görbe), és az azt közvetlen követő második ciklus (2. fekete görbe).

Bár az 5.2.11. ábra alapján látható, hogy az oxidáció erőyesességével az I. csúcs nagysága változhat, a legelső ciklus során bekövetkező szerkezet változás oly mértékben irreverzibilis, hogy a kezdeti potenciált 0,8 V-ra növelve sem alakul vissza az eredeti csúcсарány.



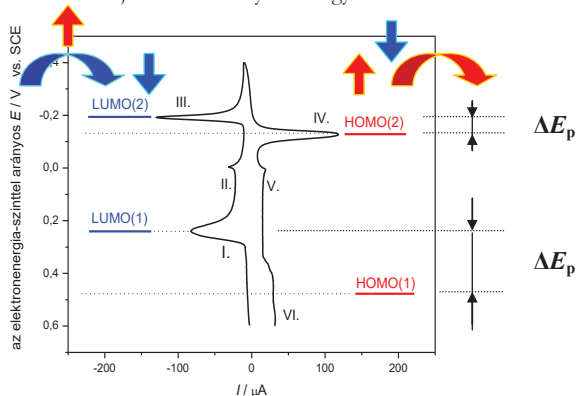
5.2.11. ábra: α - RuCl_3 irreverzibilis átalakulása 0,8 V-os kezdeti potenciállal. α - RuCl_3 - PIGE / $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl rendszer, 50 mV s^{-1} polarizációs sebességgel a legelső ciklus (1. fekete görbe), és az azt közvetlen követő három ciklus (2. piros görbe).

A legelső ciklusban olyan szokatlan típusú változás történik, melynek az oxidációs fázisban nincs megfelelő válasza. Olyan, mintha az α - RuCl_3 -réteg irreverzibilisen vett volna fel elektronokat, töltéseket nyelt volna el.

Az ismertetett kísérletek / a bemutatott ábrák alapján összegezhető, hogy az α - RuCl_3 redukciója és reoxidációja alapvetően két lépésben játszódik le. A III – IV. csúcspár (és a hozzájuk tartozó II. és V. csúcsok) esetében, a csúcsok alakja, a csúcspotenciálok közeli értéke, valamint a csúcsok szimmetriája (a csúcsáramok hasonló értéke) arra enged következtetni, hogy a $-0,1 - -0,3 \text{ V}$ potenciáltartományban a redoxifolyamat reverzibilis. Ezzel szemben az I. – VI. csúcsok, $0,2 - 0,6 \text{ V}$ közötti tartományában a folyamat kinetikai szempontból (a legelső ciklust követően is) irreverzibilis. Hiszen az elhúzódozó jellegű reoxidáció több, esetenként nehezen megkülönböztethető csúcsot eredményez, akár $0,4 \text{ V}$ -os csúcspotenciál-különbséggel.

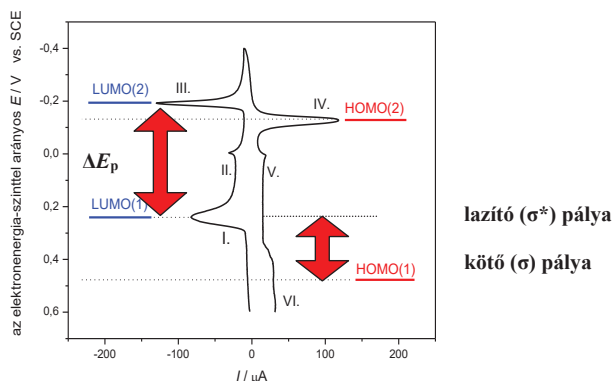
A reverzibilis esetben (a III. – IV. csúcspár esetében), a kis csúcspotenciál-különbségnek kis HOMO - LUMO energiaszint-különbség feleltethető meg (5.2.12. ábra). Az EQCN tapasztalatok alapján a legelső ciklust követően a rétegről többé nem távoznak kloridionok [9]. Ennek megfelelően a ruténium-centrumok oxidációs számának változása nem befolyásolja a polimer-komplex klórhidak által létesített datívkötés-rendszerét. Ugyanakkor a Ru^{3+} -ionok a párosítatlan elektronjuk miatt rendelkeznek egy félig betöltött pályával. Az energiaminimum elve alapján feltételezhető, hogy az a kedvező, ha a kötést amúgy sem létesítő elektron tölti be a legnagyobb energiájú állapotot. Így a legkisebb energiájú betöltetlen állapot (LUMO) nem egy tiltott sávval elválasztott, lazító jellegű pálya, hanem a félig

betöltött állapot, ami egyúttal a legnagyobb energiájú betöltött (HOMO) állapot szerepét is betölti. A redukció és az azt követő oxidáció során egy elektron felvétele erre a pályára, illetve leadása erről a pályáról történik. Anyagszerkezeti szempontból a $-0,1$ - $-0,3$ V potenciáltartományban ennek tulajdonítható a folyamat nagyfokú reverzibilitása.



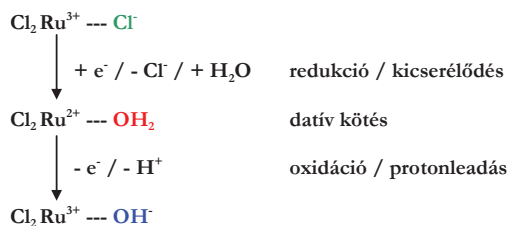
5.2.12. ábra: A III. – IV. csúcs pár reverzibilis átalakulásának kvalitatív értelmezéséhez a HOMO-LUMO állapotok segítségével (Az α -RuCl₃ - PIGE / kalomel / 0,5 mol dm⁻³ NaCl / 20 mV s⁻¹ rendszer ciklikus voltammogramjának transzformációjával).

A vegyes vegértékállapot, a redukció és a reoxidáció két lépésben történő lejárászdása azt jelenti, hogy az ugyanazon oxidációs állapotú Ru-centrumoknak különböző a redoxipotenciálja (5.2.13. ábra, a redukciós csúcs potenciálok különbsége).



5.2.13. ábra: Ugyanazon oxidációs állapotú Ru³⁺-centrumok eltérő redukciós csúcs potenciálja, LUMO állapotokkal modellezve. (α -RuCl₃ / PIGE / kalomel / 0,5 mol dm⁻³ NaCl-oldat, 20 mV s⁻¹ rendszer ciklikus voltammogramjának transzformációjával)

Hasonló jelenség a komplexek világában ismeretes. A különböző ligandumú komplexeknek eltérő a redoxipotenciálja. Csakhogy a RuCl_3 -ban azonosak a ligandumok. A Ru^{3+} -ionok egy része mégis könnyebben, másik része pedig nehezebben redukálódik, illetve oxidálódik. A jelenséget nagy valószínűséggel az $\alpha\text{-RuCl}_3$ különleges kristályszerkezete okozza. Szerepet játszhat, hogy a mikrokristályos állapotban, a tömbfázisban és a felületen elhelyezkedő részecskék száma már összemérhető, ugyanakkor a külső és belső rétegek, a kísérő rész folyamatok szempontjából nem egyenértékűek egymással (nem azonosak a szabadsági fokok). A felületi réteg esetében könnyű, míg a mélyen fekvő rétegekben gátolt a Cl^- -ionok távozása. A felületi réteg változását kísérő folyadék fázisú diffúzió gyorsabb, mint a szilárd fázisú diffúzióval, esetleg migrációval járó interkaláció. A datívkötés-hálózat az elektron leadás-felvétel ellenére annyira stabilizálja a belső szerkezetet, hogy a tömbfázisban, a töltés kiegyenlítődésként inkább kationok interkalálódnak. A mikrokristályok felszínén, a legkülső réteg mentén azonban akár a ligandum kicserélődése is lehetséges (5.2.14. ábra). A legelső redukciós ciklus során kloridionok hagyhatják el a legkülső, felületi réteget, és a nátrium-klorid-oldatban elektromosan semleges ligandumként nem jöhet más szóba, mint a vízmolekulák. A moláris tömegek különbözősége miatt ($M(\text{Cl}) > M(\text{H}_2\text{O})$) a kicserélődés (a legelső ciklusban észlelt nagymértékű felületi tömegváltozásnak megfelelően) még így is tömegcsökkenéssel jár. A belépő vízmolekula ráadásul a továbbiakban a reoxidációt is megkönnyítheti. Hiszen a $\text{Ru}(\text{II}) - e^- = \text{Ru}(\text{III})$ lépést követően nem szükséges a kloridionok visszarendeződése, mert a vízmolekulából egy proton leadásával a pozitív töltést kompenzáló hidroxidion keletkezik (5.2.14. ábra). Ettől kezdve tömegváltozást már csak az interkaláció okozhat, hiszen az EQCN szempontjából a proton tömege kevésbé érzékelhető.



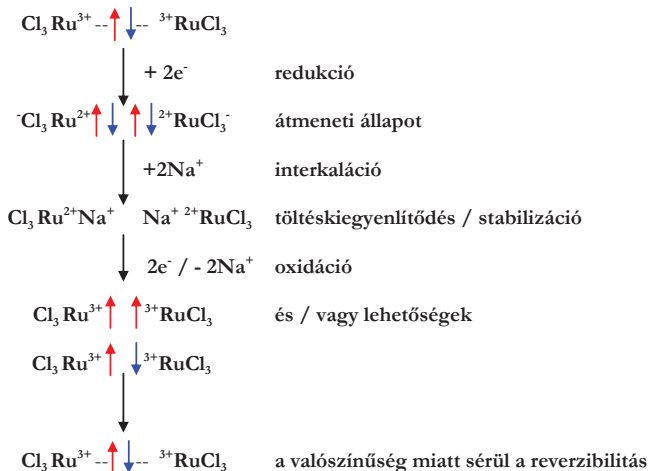
5.2.14. ábra. Az $\alpha\text{-RuCl}_3$ mikrokristályok felszínén feltételezett ligandum-kicserélődés reakciósémája

A feltételezett jelenséget igazolni látszik az a tapasztalat, hogy az $\alpha\text{-RuCl}_3$ redoxi mechanizmusa független az anion minőségétől, ugyanakkor függ a víz aktivitásától [8,9].

Tovább bonyolítja a helyzetet, hogy a redukciós ill. oxidációs lépések nagy csúcspotenciál különbségének (5.2.13. ábra), és az irreverzibilitásnak nemcsak kinetikai, hanem anyagszerkezeti oka is lehet. Hiszen a legelső redukciós ciklus irreverzibilitását az

α -RuCl₃ elektrokémiai transzformációja okozza [50]. Ebben a fázisátalakulásban pedig még a ruténium-centrumok közötti kölcsönhatásnak is szerepe lehet.

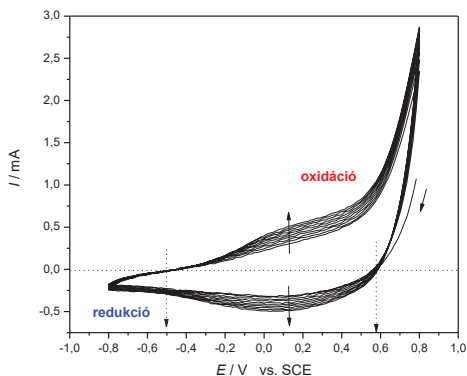
A MoO_3 sósavas oldatának elektrokémiai redukciójával előállított Mo(III) -komplexek között a $[\text{Mo}_2\text{Cl}_2]^{3-}$ -ion is előfordul. Ez azért érdekes, mert a dimer jellegű szerkezetben a klórhidakon keresztül datív kötéssel kapcsolódó Mo-atomtörzsek között Mo-Mo kötés is kialakul, amit a mágneses momentum értéke és annak hőmérsékletváltozása alapján tételeznek fel [48]. A Mo esetében ugyanúgy a 4d-héj épül, és a rendszáma kettővel kevesebb a ruténiuménál, ezért a Mo^{3+} -ionnak éppúgy van egy párosítatlan elektrona, mint a Ru^{3+} -ionnak. Mivel a d-pályák épülése során inkább a soron belüli hasonlóság a domináns, a fázisátalakulást okozó tényezők közül a Ru-Ru kölcsönhatás, a Ru-centrumok között a kezdetben létező Ru – Ru kötés, illetve annak felbomlásának lehetősége sem hagyható ki. Ennek figyelembe vételével az 5.2.15. ábrán feltüntetett részlépések is megjelenhetnek. A legelső redukciós lépésben nem gyökösen, hanem a lazító pályára történő elektronfelvétellel bomlik fel a Ru—Ru kötés (5.2.13. ábra). A keletkező Ru(II) -atomtörzseken párosítatlan elektron helyett nemkötő elektronpár alakul ki, ami független a kötéseket alkotó elektronpároktól, ezért a változás a klórhidakon keresztül létesült datívkötés-rendszer nem befolyásolja. A kristályrács stabilitásának köszönhetően a töltésfelesleget a Na^+ -ionok interkalációja egyenlíti ki. A reoxidáció elektronleadásakor a Ru(III) atomtörzseken már hiába jelenik meg újra a párosítatlan elektron, a visszarendeződésnek, a Ru — Ru kötés kialakulásának már csak valószínűsége van. Ezért szükségszerűen sérül a reverzibilitás.



5.2.15. ábra: Az α -RuCl₃-ban feltételezett Ru-Ru kötés felbomlásának és újra alakulásának reakciósémája.

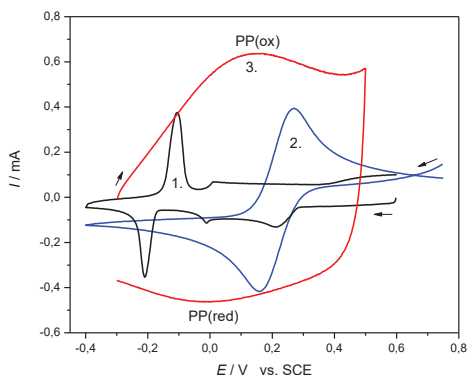
5.2.2. A polipirrol redoxi átalakulásával kapcsolatos tapasztalatok összefoglalása

A polipirrol réteget ciklizációval választottuk le a henger alakú PIGE elektród alaplapjára. A réteg növekedését a ciklikus voltammogramon az áramerősség $-0,5 - 0,6$ V közötti potenciáltartományban észlelhető folyamatos növekedése érzékelteti (5.2.16. ábra). Az ábrán látható, hogy a $0,8 - 0,6$ V-os tartományban (az oxidált állapotú pilipirrol redukciója már $0,6$ V-nél elkezdődik, míg a reoxidáció $-0,5$ V környékén indul.



5.2.16. ábra: Polipirrol leválasztása ciklizációval grafit (PIGE) elektródra. Grafit / 50 cm^3
 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl-oldathoz $100 \text{ }\mu\text{l}$ pirrol adagolásával / 50 mV s^{-1} polarizációs sebességgel.

Az 5.2.17. ábrán a grafitra leválasztott polipirrol réteg tulajdonságait mutatjuk be 1 mol dm^{-3} koncentrációjú NaCl-oldatban. A polipirrol viselkedésében feltűnő, hogy még annyira sem alakulnak ki karakteres csúcsok, mint a kálium-hexacianoferrát esetében, nem is beszélve a RuCl_3 -ről (5.2.17. ábra).

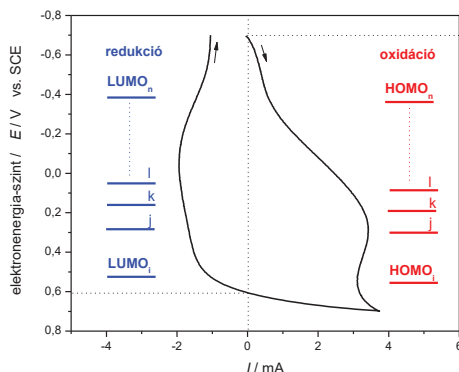


5.2.17. ábra: Összehasonlítás: RuCl_3 (1. fekete görbe), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (2. kék görbe) és polipirrol (3. piros görbe) ciklikus voltammogramjának összehasonlítása.

$\alpha\text{-RuCl}_3$ / PIGE / kalomel / $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ / $0,1 \text{ V s}^{-1}$ rendszer, (1. fekete görbe), $0,011 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / Au – EQCN / kalomel / $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_2\text{SO}_4$ / 25 mV s^{-1} rendszer (2. kék görbe),

PP-grafit / kalomel / $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ -oldat / $0,1 \text{ V s}^{-1}$ rendszer (3. piros görbe.)

A lapos, elnyúló hullámok azt érzékeltetik, hogy a polipirrol széles potenciáltartományban oxidálható, illetve redukálható. Anyagszerkezeti szempontból ez részben a képződő polimer polidiszperzitására, a PP láncok eltérő polimerizációs fokára vezethető vissza. A polipirrol láncok esetében az oxidáció a π -elektronrendszer delokalizált molekulapályái közül csak a „legkülső”, legnagyobb energiájú (HOMO) elektronállapotokat érinti, maga a lánc a σ -váz sértetlenségének köszönhetően stabil marad. A különböző hosszúságú láncok mentén viszont különböző a delokalizáció mértéke, és ennek megfelelően különböző a láncok elektron átadás-átvételében szerepet játszó legfelső betöltött (HOMO_n), illetve legalsó betöltetlen nívóinak (LUMO_n) energiája (5.2.18. ábra), illetve az ezeket elválasztó tiltott sáv szélessége (5.2.19. ábra).

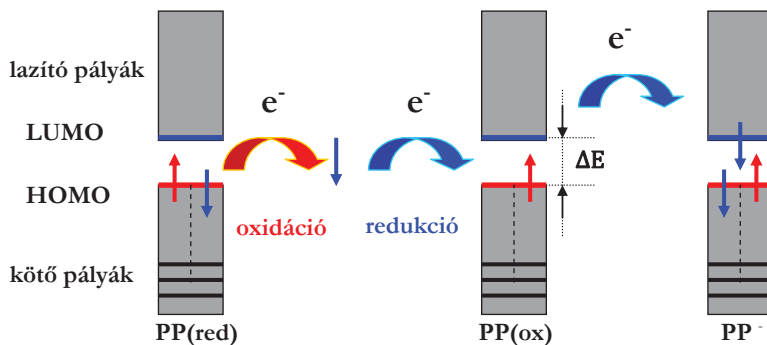


5.2.18. ábra: Különböző polimerizációs fokú polipirrol-láncok HOMO – és LUMO pályáinak kvalitatív érzékelteése. (A PP-grafit / kalomel / 1 mol dm⁻³ NaCl-oldat / 0,1 V s⁻¹ rendszer ciklikus voltammogramjának transzformációjával.)

A PP esetében a kötő molekulapályák teljesen betöltöttek. A vezetés érdekében (a szilíciumhoz hasonlóan) „lyuk keltése”, vagyis egy elektron „vezetési sávba” / LUMO állapotba történő gerjesztése szükséges. A tiltott sáv legyőzésének energia igényét a termikus energia nehezen fedezheti, mert a PP elektromosan semleges állapotban kevésbé vezet.

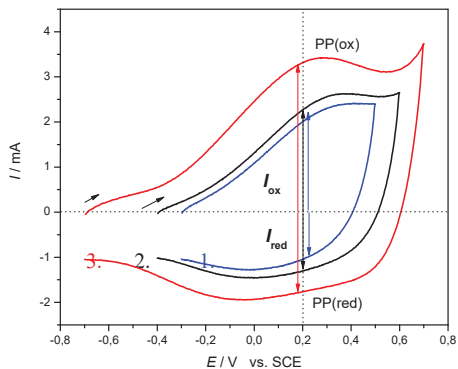
Elektron hiány, „lyuk” elektrokémiai oxidációval is kelthető. A PP láncok oxidációja-kor, egy elektron leadása esetén egy párosítatlan elektronnal, egy félig betöltött HOMO-pálya marad vissza. (5.2.19. ábra). Ezért az oxidált forma (PP_{ox}) redukciója alkalmával a belépő elektron nem a tiltott sávval elválasztott („távoli”) LUMO-ra kerül, hanem a félig betöltött HOMO-ra léphet vissza (5.2.19. ábra). Egy-egy lánc delokalizált π -elektronrendszerén eloszlik az oxidáció okozta elektronhiány, a töltés-felesleget pedig a közeg anionjai kompenzálják. Anyagszerkezeti szempontból ezért reverzibilis a polipirrol redoxi átalakulása.

A láncossz növekedésével ugyanakkor csökken a “tiltott” sáv szélessége, vagyis a HOMO és LUMO nívók energiájának különbsége. A széles redukciós tartomány (5.2.16.-17. ábrák) alapján meggondolandó, hogy a redukció során, nagyon negatív potenciálokon ($E < -0,2$ V) nem kényszeríthető-e egy újabb, második elektron a PP-láncre, a lazító jellegű LUMO-pályára ($PP + e^- \rightarrow PP^-$) (5.2.19. ábra).



5.2.19. ábra: A PP oxidációjának és az azt követő redukciójának sematikus ábrázolása a kötő és lazító molekulapályák segítségével. A redoxi folyamat során a betöltetlenül lévő HOMO egyúttal LUMO-vá válik. Nagyon negatív potenciálokon kedvezővé válhat egy elektron LUMO pályára történő átlépése, és ezzel PP⁻ keletkezése is.

A PP redoxi átalakulása nemcsak anyagszerkezeti, hanem kinetikai szempontból is reverzibilis. Az 5.2.20. ábrán bemutatott voltammogramokat egymást követő ciklusokkal, egyre szélesebb potenciáltartományban vettük fel. Szembetűnő, hogy az oxidációs áramok nagyobbak a redukciós áramoknál, érzékeltetve, hogy a polipirrol oxidált állapotban jobban vezet.



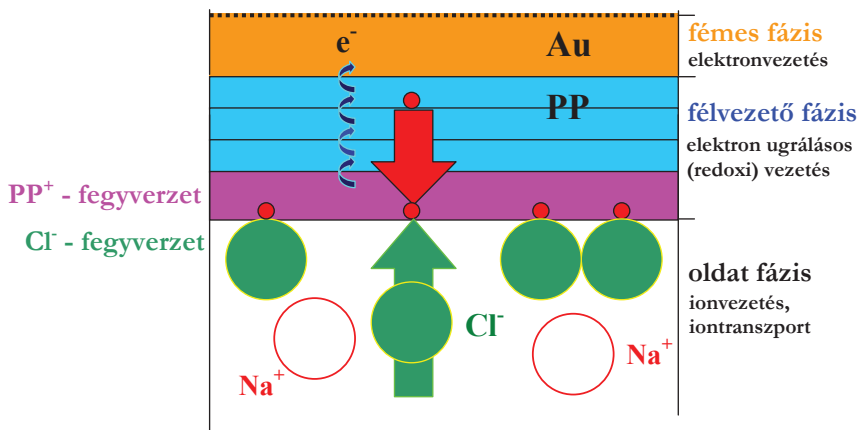
5.2.20. ábra: Grafitra leválasztott polipirrol réteg ciklikus voltammogramjai, 1 mol dm⁻³ koncentrációjú NaCl-oldatban, 0,1 V s⁻¹ polarizációs sebességgel, egymást követő ciklusok, különböző kezdeti potenciárról indítva (-0,3 V-ról 1., kék, -0,4 V-ról 2., fekete, -0,7 V-ról 3., piros görbe).

A RuCl₃ viselkedéséhez hasonlítva (5.2.4. ábra) viszont szokatlan, hogy a potenciáltartomány (E_{start} és E_{end} egyidejű) növelésével egyre nagyobb áram folyik, miközben

a körülmények változatlanok (5.2.20. ábra). Ráadásul a fordulópont elérése után, amikor a potenciál csökkenni kezd, az áramerősség meredeken változik. 0,1 V-os potenciálváltozásra (a 0,1 V s⁻¹ polarizációs sebesség miatt) az áram 1 s alatt csökken 3,5 mA-ról nullára, miközben az áramerősség maximális változása 5,5 mA. A RuCl₃ és a K₃[Fe(CN)₆] esetében nem tapasztalható hasonló viselkedés (5.2.17. ábra). Ez a jelenség már nem értelmezhető egy-egy PP lánc redoxi aktivitásával. Szerephez jut a polimer-réteg elektromos vezetése, az elektron láncról-láncre történő átlépése, hiszen a polipirrol p-típusú vezető polimer. Az elektronhiányos lánc (PP⁺) képes elektront átvenni a szomszédos, elektromosan semleges makromolekulától, ami a külső erőter hatására láncról-láncre folytatódhat (elektron hopping, PP⁺ + PP⁰ → PP⁰ + PP⁺). Mivel a polipirrol a szilícium egykristállyal szemben véges molekula, a lyukvezetés a láncok közötti redoxireakciónak minősül, illetve a polimer p-típusú vezetése redoxi vezetés.

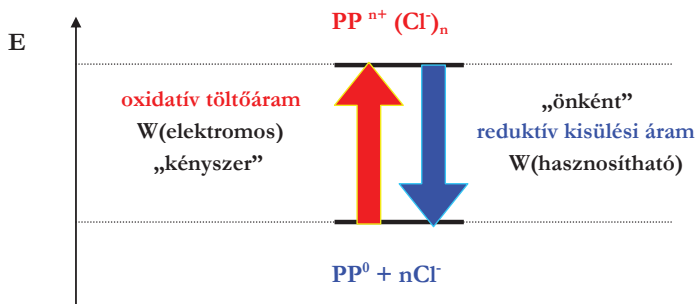
A felületi mikrokristály-rétegek redoxi átalakulása általában a három fázis (elektród-fém, réteg és elektrolit) határán játszódik le (3.1. fejezet). Valamelyest módosul a helyzet, ha a fémes felülettel érintkező réteg is elektronvezető, mint a PP esetében.

A polipirrolban az elektronok láncról-láncre ugrálásával (oxidációs lánc), folytatódhat az elektrontranszport (5.2.21. ábra). Eközben az elektronhiány, a pozitív töltésű "lyuk" az elektrolittal határos legkülső réteg felé halad, ahol az elektronvezetés lehetősége már véget ér. Kialakul egy pozitív töltésű felület, aminek a töltését az oldatfázisból érkező kloridionok kompenzálják. Ha a lyukvezetés gyorsabb, mint a szilárd fázisba történő behatolás, akkor az anionok nem is lépnek be a polimer fázisba. Ha a potenciál nem túlságosan pozitív a módosított elektród felületén, a PP⁺ réteg és a kloridionok között nem történik elektronátlépés, így a polimer és az elektrolit-oldat határfelületén a töltés-felhalmozódás következtében egy elektromos kettősréteg alakul ki. Olyan molekuláris / nanoszerkezetű kondenzátor, amelynek fegyverzetei között nincs dielektrikum, vagy legfeljebb a kloridionok hidrát burka alkotja a dielektrikumot (szuperkapacitás).



5.2.21. ábra: Oxidációs kondenzátor / szuperkapacitás kialakulása a PP⁺, vagy PP(ox) réteg és az elektrolitoldat határfelületén. A redoxi folyamat polimer rétegben játszódik le (oxidációs lánc), amit a határfelületen az ellenionok egyidejű megkötődése követ.

A szuperkapacitásként működő PP(ox)-réteg energetikai szempontból egy kétállapotú rendszer (5.2. 22. ábra). Az oxidáció során, az elektromos munkával felhalmozott töltések a potenciál csökkenését (a kényszer megszűnését) követően önként rendeződnek vissza. Ezért változik ugrásszerűen az áram. Az átlépő elektronok számát, és ezáltal az áramerősséget az oxidáció erélyessége, az alkalmazott potenciáltartományon keresztül az elektromos munka nagysága határozza meg. A potenciál növelésével ezért növekedhet az áramerősség (5.2.20. ábra).



5.2.22. ábra: A PP-szuperkapacitás energetikai szempontból egy két állapotú rendszer.

5.2.3. A $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit redoxi tulajdonságainak vizsgálata

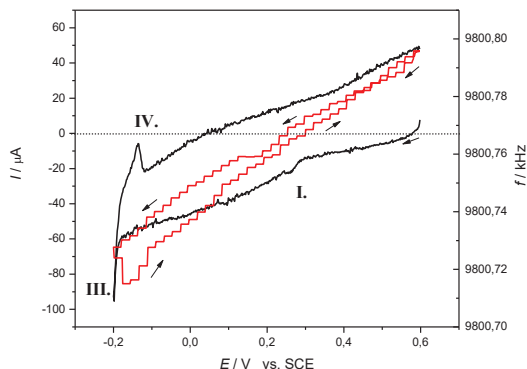
Az alkotók legfontosabb redoxi tulajdonságainak megismerése után következzen a nanokompozit vizsgálatának eredményei. A 4.8.2. pontban már ismertetett előkészítés után, az α - $RuCl_3$ és a pirrol topotaktikus redoxireakciójával előállított $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit redoxi viselkedését grafit (PIGE) és arany felszínhez kötve, ciklikus voltammetriával, és az azzal egy idejű elektrokémiai kvarckristály nanomérleg technikával vizsgáltuk.

Az alkotókhoz hasonlóan a nanokompozit oldhatatlansága miatt a redoxi aktivitást mutató részecskék helyhez kötöttek, ezért diffúziójukkal és adszorpciójukkal most sem kell számolni. Az elektroneutralitás az elektrolit ionjainak interkalációjával, illetve felületi megkötődésével teljesül. Tovább módosítja a részlépések számát, egymásra utalt egymásra épülését, hogy az α - $RuCl_3$ és PP között is megjelenhet a redoxireakció, vagyis az elektronátlépés, és ezzel az elektronugrásos (p-típusú) vezetés lehetősége.

5.2.3.1. A polipirrol beépülésének igazolása

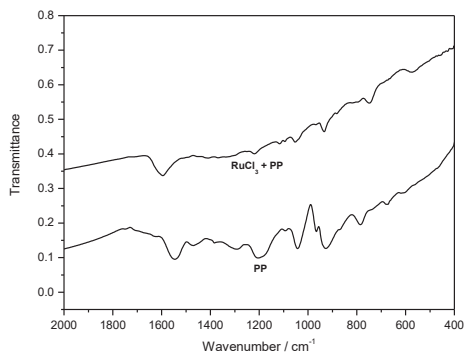
A kísérletek és eredmények ismertetése előtt célszerű igazolnunk, hogy a pirrol – a várokozásnak megfelelően polipirrol formájában – valóban beépült a $RuCl_3$ -kristályszerkezetébe.

Az egyik legfontosabb megfigyelés, ami a pirrol és a $RuCl_3$ kölcsönhatását igazolja, hogy a nanokompozit esetében, a legelső ciklusban, az α - $RuCl_3$ -ra jellemző irreverzibilis fázisátalakulás [50,51] elmarad. Az I. csúcs árama már a legelső ciklusban kisebb a III. csúcsnál, az egyidejű EQCN függvényen frekvenciaugrás helyett kismértékű, és ellentétes tendenciájú, monoton frekvenciaváltozás figyelhető meg (3.8. és 5.2.23 ábrák összehasonlítása). Ez is bizonyítja, hogy az α - $RuCl_3$ -ban a pirrol hatására a redoxireakcióval együtt a kristályszerkezeti átalakulás / fázisátalakulás is bekövetkezett. Ezért a nanokompozit vizsgálatokor a $RuCl_3$ már megváltozott oxidációs állapottal és a módosult szerkezettel jelenik meg.



5.2.23. ábra: A $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit-réteg legelső ciklusát ábrázoló voltammogram az egyidejű frekvenciaváltozással. A $RuCl_3$ fázisátalakulására jellemző frekvenciaugrás elmaradt.

A pirrol $RuCl_3$ rétegei közé polipirrolként történő beépülését, ill. a polipirrol (a részlegesen redukálódott) $RuCl_3^{2-}$ által doppolt PP^+ formájának jelenlétét az IR spektroszkópiai vizsgálat erősítette meg. A nanokompozit spektrumát a kémiai oxidációval előállított PP spektrumával összehasonlítva látható, hogy a kompozit csúcsai között a 1594, 1540, 1297, 1116, 1043 és 927 cm^{-1} -es hullámszámú helyeken [53,94,95] megjelennek a PP-ra jellemző hullámok (5.2.24. ábra). A kismértékű eltolódás a PP és a $RuCl_3$ közötti, redoxi jellegű töltéssátviteli kölcsönhatás ($PP^0RuCl_3 \rightarrow PP^+RuCl_3$) eredménye, és egyúttal bizonyítéka.

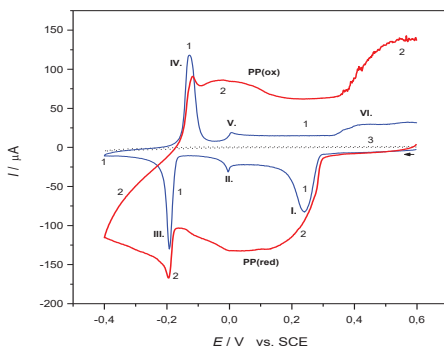


5.2.24. ábra: A nanokompozit IR spektrumának összehasonlítása a kémiai oxidációval előállított PP spektrumával. A nanokompozit csúcsai között megjelennek a PP-ra jellemző hullámok.

5.2.3.2. A $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit ciklikus voltammogramjainak jellegzetességei

A rétegekészítés reprodukálhatóságáról és a voltammogramok összehasonlíthatóságáról a kísérleti munkát ismertető IV. rész 4.5. fejezetében tettünk ki. Tapasztalataink szerint a nanokompozit voltammogramjának lefutása függ az alkotó komponensek (véletlenszerűen kialakult) arányától, és a réteg vastagságától. A kevés polipirrolt tartalmazó réteg esetében a $RuCl_3$ jelei a dominánsak (4.6. ábra), míg a gazdag polipirrol tartalom elfedi a $RuCl_3$ csúcsait (4.7. ábra).

Az 5.2.25. ábra a nanokompozit $(PP)_x(RuCl_3)_y$ és az α - $RuCl_3$ voltammogramját hasonítja össze, a grafit (PIGE) felületen, 0,5 mol dm⁻³ koncentrációjú NaCl-oldatban..



5.2.25. ábra: α - $RuCl_3$ (1, kék) és $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit (2, piros görbe) ciklikus voltammogramjának összehasonlítása grafiton, 0,5 mol dm⁻³ NaCl-oldatban, kalomel elektróddal szemben, 20 mV s⁻¹ polarizációs sebességgel, az elektrolit oldatban előzőleg felvett alapponnal (3, pontozott fekete görbe) feltüntetésével.

Az 5.2.25., valamint a 4.6 és 4.7 ábrákon jól látható, hogy a társított anyagok voltammogramja összedadódó jellegű. Az α - $RuCl_3$ redoxi átalakulásának jellegzetes csúcsai (I., III., IV.) a polipirrol tartalomtól függően különböző nagyságban jelennek meg, de csúcspotenciáljuk szinte változatlan, csak a csúcsarányok változtak meg. A $RuCl_3$ tehát változatlanul két potenciáltartományban redukálódik, illetve oxidálódik.

Az 5.2.25. ábrán az is megfigyelhető, hogy elsősorban az α - $RuCl_3$ csúcsai között nőtt meg az áramerősség. Mivel a polipirrol filmek redoxi átalakulását NaCl-oldatban ugyanebben a potenciáltartományban figyelték meg [96-111], illetve figyeltük meg (5.2.16. és 5.2.17. ábra), a továbbiakban a nanokompozit ebben a régióban megjelenő

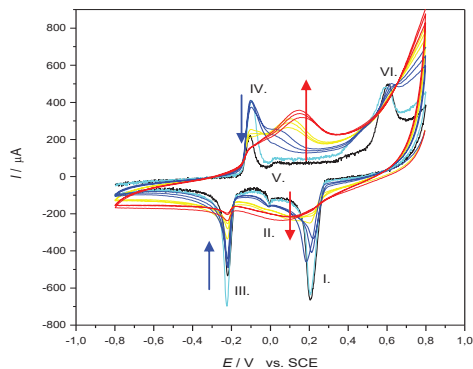
hullámait a polipirrohoz rendeljük. Ugyanakkor nem hagyható figyelmen kívül, hogy a RuCl_3 jelentéktelennek tűnő, olykor mégis szerephez jutó II. és V. hullámai éppen át-
fednek a PP redukciós, illetve oxidációs hullámaival.

A hullámok további azonosítása, valamint a redoxi viselkedés részletesebb megismerése érdekében, a nanokompozit RuCl_3 által meghatározott szerkezetét a komponensek egymásra rétegzésével modelleztük.

Grafitra feldörzsölt $\alpha\text{-RuCl}_3$ -rétegre (pirrolra nézve 3×10^{-2} mol dm^{-3} -es, egyébként 0,5 mol dm^{-3} koncentrációjú nátrium-klorid-oldatból) ciklizációval PP-réteget választottunk le (5.2.26. ábra).

Grafitra, elektrokémiailag, ciklizációval leválasztott PP-rétegre $\alpha\text{-RuCl}_3$ -réteget vittünk fel (5.2.27. ábra).

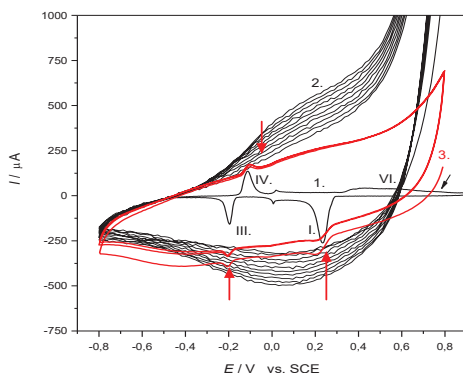
Grafitra és aranyozott kvarclapkára felvitt $\text{PP}_x(\text{RuCl}_3)_y$ nanokompozit-rétegre ciklizációval PP-réteget választottunk le (5.2.28. ábra).



5.2.26. ábra: Grafithoz kötődő $\alpha\text{-RuCl}_3$ -rétegen képződő polipirrol-réteg voltammogramja, egymást követő 10 ciklussal. A kiindulási állapot $\alpha\text{-RuCl}_3$ -PIGE / kalomel / 50 cm^3 0,5 mol dm^{-3} NaCl / 50 mV s^{-1} rendszer (fekete görbe), amihez 100 μl pirrolt kevertünk. A végállapot az $\alpha\text{-RuCl}_3$ -réteg az azt borító polipirrol-réteggel (piros görbe). Az egymást követő ciklusokat érzékeltető színes görbék sorrendje: fekete, világoskék, kék, sárga, piros.

Az 5.2.26. ábrán jól látható, hogy hogyan növekszik lépésről-lépésre az áramerősség a RuCl_3 (I.- III., illetve IV.-VI.) csúcsai között, miközben a jellegzetes csúcsok visszafejlődnek. Ez utóbbi hatás egyik oka az lehet, hogy a vastagodó PP-réteg gátolja a RuCl_3 redoxi átalakulását kísérő töltéstranszportot. Ugyanakkor a kék színű görbékhez tartó-

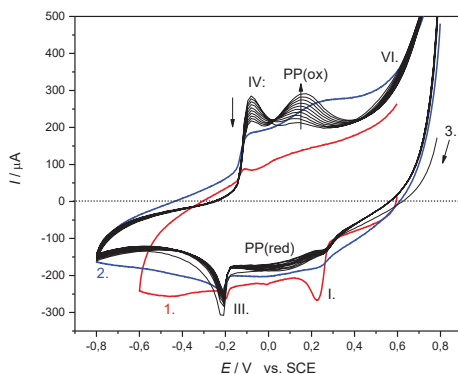
zó ciklusok mintha az 5.2.9. ábrához hasonlóan azt érzékeltetnék, hogy az összetartozó csúcsok közül az V. a IV. rovására növekedik. A további ciklusok során az V. csúcs változása már nem követhető, mert beleolvad az egyre nagyobb mennyiségben megjelenő polipirrol oxidációs hullámába (sárga színű görbék). Az 5.2.26. és az 5.2.20. ábrák összehasonlítása során az is megfigyelhető, hogy a PP redoxi aktivitása RuCl_3 jelenlétében szűkebb potenciál tartományra, jobbra az I.-III., illetve IV.-VI. csúcs közötti régióra terjed ki, hiszen az áramerősség csak a IV. csúcs környezetében ($-0,1$ V környékén) válik pozitívvá. Az 5.2.26. ábrán a (piros görbékhez tartozó) végeredmény egyre jobban hasonlít a nanokompozit 5.2.25. ábrán bemutatott voltammogramjához.



5.2.27. ábra Grafitra leválasztott PP-réteg (2., fekete) redoxi tulajdonságának változása $\alpha\text{-RuCl}_3$ felvitele hatására (3. piros görbe), $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú, pirrolmentes NaCl-oldatban, kalomel elektróddal szemben, 50 mV s^{-1} polarizációs sebességgel. A csúcsok azonosítására érdekében feltüntették az $\alpha\text{-RuCl}_3$ -voltammogramját is (1., középen futó fekete görbe)

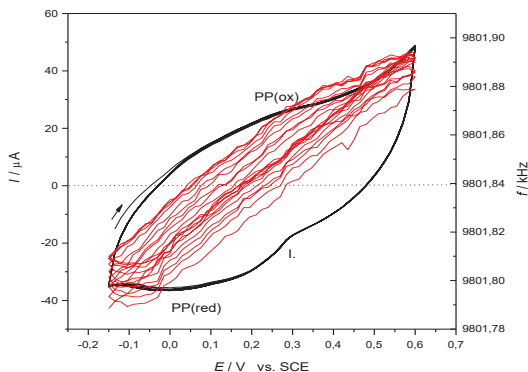
Az 5.2.27. ábra piros görbéin látható, hogy a RuCl_3 polipirrol-rétegre történő felvitele után még mindig a PP viselkedése a meghatározó. Az első ciklus után stabilizálódott a réteg, és a második-harmadik ciklus görbéje már nem különböztethető meg egymástól. A PP redoxi átalakulását a rétegek ebben a sorrendjében mintha kevésbé gátolná a RuCl_3 jelenléte. Az oxidáció nem a IV. csúcs környezetében, hanem a PP-ra jellemzően már $-0,4$ V környékén elkezdődik (a PP leválását érzékeltető fekete görbék, valamint 5.2.20 ábra), bár az áramerősség nagyjából a felére csökkent. Az $\alpha\text{-RuCl}_3$ beolvadó csúcsai pedig annak ellenére kicsik, hogy az interkalációt ebben az esetben nem gátolhatja az elfedő PP réteg.

Az 5.2.28. ábrán látható, hogy a nanokompozitra leválasztott polipirrol-réteg ugyanazt a hatást váltja ki, mint az α -RuCl₃ esetében. (5.2.67. ábra). A legelső ciklus etében a nagy polipirrol-tartalom ellenére még jól láthatók a RuCl₃ III. és IV. csúcsai. Az V. csúcs környezetében növekedő hullámmal egy időben a IV. csúcs éppúgy csökken, és az oxidáció ugyanúgy $-0,1$ V környékén kezdődik, mint az 5.2.9. és az 5.2.26. ábrákon, a RuCl₃ esetében. A polipirrol pedig szokatlanul karakteres oxidációs hullámmal jelenik meg.



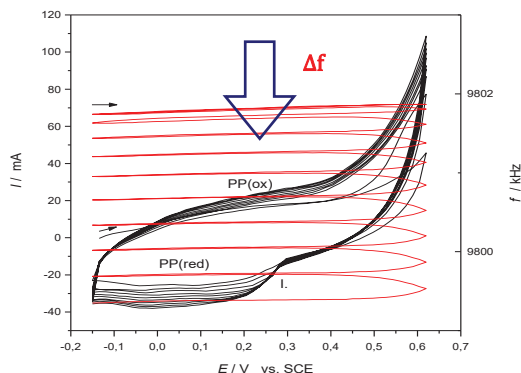
5.2.28. ábra: Polipirrol leválasztása grafithez kötődő (PP)_x(RuCl₃)_y nanokompozit-rétegre (3., fekete görbe). Összehasonlításként feltüntetjük. RuCl₃-réteg PP-on (1., piros), PP-réteg RuCl₃-on (2., kék) kettős rétegek voltammogramját is.

Az 5.2.29.-30. ábrákon a polipirrol réteg arany felszínhez kötött nanokompozitra történő elektrokémiai leválasztását mutatjuk be, az egyidejű EQCN felvételekkel. Az 5.2.29. ábra frekvencia függvényén látható, hogy a pirrol kis koncentrációja miatt még alig képződik polipirrol, a frekvencia csak 20 Hz-cel változik. Ezért a multiciklusos voltammogram még így is jól érzékelteti a nanokompozit redoxi átalakulásának reverzibilitását. A frekvencia az oxidációs fázisban monoton nő, a redukciós fázisban pedig éppolyan monoton csökken, ami a rendszer összetételének ismeretében a nátriumionok RuCl₃ esetében igazolt interkalációjának tulajdonítható [49-51].



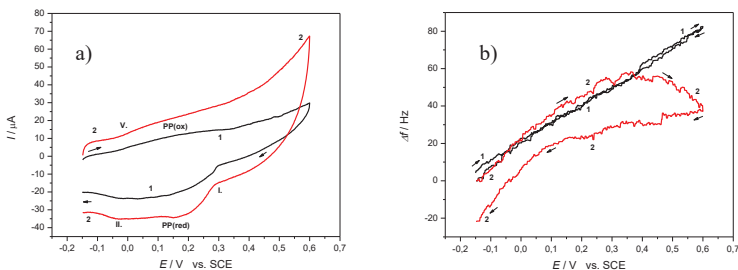
5.2.29. ábra: A $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit reverzibilis redoxi viselkedése $(PP)_x(RuCl_3)_y - Au$ / kalomel / $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ -oldat rendszer / 10 ciklus, 50 mV s^{-1} polarizációs sebességgel, $0,6 - -0,15 \text{ V}$ -os potenciáltartományban. A 100 cm^3 térfogatú oldat kezdetben 50 μl pirrolt tartalmazott.

A pirrol koncentrációjának növelésével megváltozik a helyzet (5.2.30. ábra). A polipirrol képződésével a felszíni tömegnövekedés válik dominánssá. A frekvencia csökkenése meghaladja a 2 kHz -et, és az áramerősség is növekedésnek indul.



5.2.30. ábra: Arany felszínhez kötődő $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit-rétegre leváló polipirrol-réteg (fekete görbe) voltammogramja, az egyidejű EQCN frekvenciaváltozás görbével (piros görbe). $(PP)_x(RuCl_3)_y - Au$ / kalomel / $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ -oldat rendszer / 10 ciklus, 50 mV s^{-1} polarizációs sebességgel. A 100 cm^3 térfogatú elektrolyt oldat 100 μl pirrolt tartalmazott.

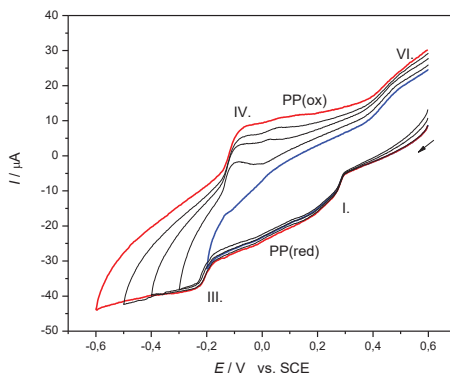
A módosított felületű elektródot pirrol mentes NaCl-oldatba helyezve megvizsgáltuk az arany felszínhez kötődő $(PP)_x(RuCl_3)_y$ - PP-téteg viselkedését is. Az 5.2.31. a) ábrán látható, hogy ugyanabban a potenciáltartományban a felszíni polipirrol-rétegnek köszönhetően jelentősen nőtt az áramerősség, és a végpotenciált elérve (a 0,6 – 0,5 V-os tartományban) pedig az áramerősség meredekebben csökken (piros görbe), mint korábban a nanokompozit esetében (fekete görbe). Az egyidejű EQCN felvételen (5.2.31. b) ábra) pedig az is látszik, hogy a frekvencia - az 5.2.29. ábrán is észlelt monoton változás helyett - egy maximum görbe szerint változik. A polipirrol $RuCl_3$ -tól független oxidációja már ellenionokat igényel. Az elektroneutralitást ebben a fázisban már a kloridionok adszorpciója biztosítja. A nátriumionok távozása által okozott tömeg csökkenés a kloridionok felhalmozódása miatt csap át fokozatosan tömegnövekedésbe. Ekkor épül fel a polipirrol viselkedésére jellemző szuperkapacitás elektrolit (kloridion) fegyverzete. Az 5.2.31. a) ábrán látható, hogy a végpotenciál környékén, a 0,5 - 0,6 - 0,5 V-os tartományban az áramerősség meredekebben nő majd csökken, mint a nanokompozit esetében.



5.2.31. ábra: a) Arany felszínhez kötődő $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit-rétegre leválasztott polipirrol-réteg (2., piros görbe) voltammogramja, b), az egyidejű EQCN frekvenciagörbével (2., piros görbe). $(PP)_x(RuCl_3)_y$ - Au / kalomel / 0,5 mol dm^{-3} koncentrációjú pirrol mentes NaCl-oldatban / 10 mV s^{-1} polarizációs sebességgel. Összehasonlításul azonos körülmények között feltüntetettük a $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit-réteg voltammogramját (31.a) ábra, 1., fekete görbe) és az azzal egyidejű frekvenciaváltozását is (31.b) ábra, 1., fekete görbe).

Az előállított rétegek közül a $RuCl_3$ - PP áll legközelebb a nanokompozit-hoz, hiszen a pirrol tartalmú oldattal érintkező $RuCl_3$ -réteg esetében a pirrol interkalációja is valószínűsíthető. A rétegek előállítása azonban a csúcsazonosításon túl további információt is hordoz. A rétegek vizsgálata igazolta, hogy az egyenként félvezető rétegek között egyik irányban sem gátolt az elektronátlépés, ami egyúttal a redoxi típusú vezetés lehetőségét is hordozza.

A nanokompozit elektrokémiai viselkedése jellegzetességeként megemlítendő még a voltammogramok különböző mértékű elferdülése (5.2.32. ábra).



5.2.32. ábra: $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit-réteg elferdülő voltammogramjai grafit (PIGE) elektródon, $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú pirrol mentes NaCl-oldatban / 50 mV s^{-1} polarizációs sebességgel, kalomel elektróddal szemben.

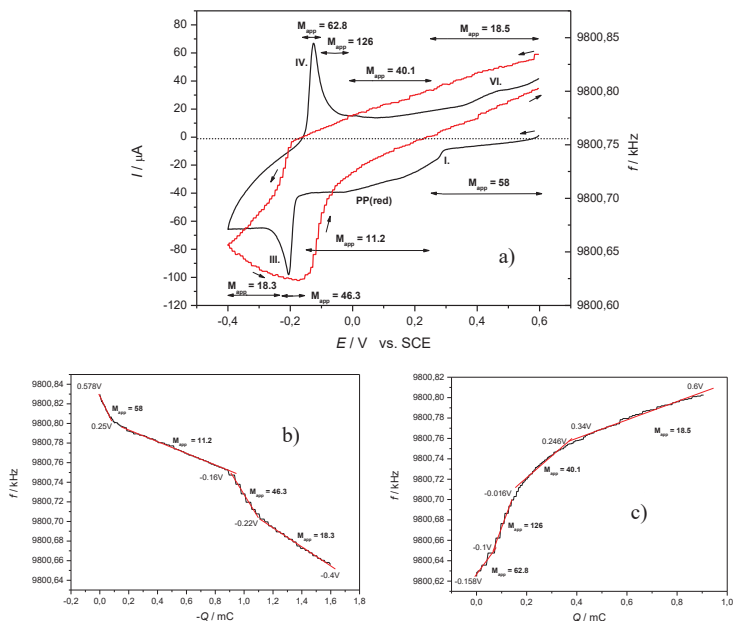
Az 5.2.32. ábrán megfigyelhető, hogy az egyre negatívabb végpotenciálok felé haladva ($-0,2 - -0,6 \text{ V}$) a kissé meredeken növekvő redukciós áramokhoz növekvő reoxidációs áramok tartoznak, míg a $0,3 - -0,2 \text{ V}$ -os potenciáltartományban a redukzív áram gyakorlatilag változatlan. Mivel a reoxidáció során az áramerősség a PP oxidációs tartományában növekszik, feltételezhető, hogy az egyre negatívabb potenciáltartományban a polipirrol redukciója PP-keletkezésével folytatódott.

Az 5.2.32. ábrán az áramerősség – a redoxi átalakulást hordozó hullámokat leszámítva – a potenciálváltozás függvényében mintha lineárisan változna. A komponensek redoxireakcióját érzékelhető áramcsúcsokra nemcsak a kapacitív, esetleg töltőáram szuperponálódik, hanem mintha megjelenne a félvezető réteg ellenállása is.

5.2.3.3 A $(PP)_x(RuCl_3)_y$ redoxi átalakulását kísérő iontranszport elektrokémiai nanogravimetriás vizsgálata

Az 5.2.33. ábra a $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit ciklikus voltammogrammját és az egyidejű EQCN válaszfüggvényt mutatja. Az ábrán feltüntetettük a csúcsok potenciáltartományához tartozó látszólagos moláris értékeket is (az alsó adatsor a redukcióra, a felső az oxidációra vonatkozik), melyeket a frekvencia – töltés ($f - Q$) görbék érintőjének meredekségéből számítottunk, az elektródreakció töltésszámát $n = 1$ -nek vettük (5.2.33. b) és c) ábrák). A redukciós félciklus alatt bekövetkezett teljes tömegnövekedés

és az áthaladt összes töltésmennyiség alapján a megkötődő részecske látszólagos moláris tömegére $M_{\text{app}} = 23 \text{ g mol}^{-1}$ értéket kaptunk, ami az egyelektronosnak feltételezett elektródreakció esetében éppen egy Na^+ -ion interkalációjának feleltethető meg.



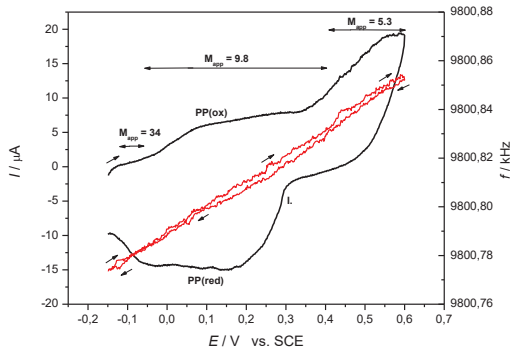
5.2.33. ábra: a) A $(\text{PP})_x(\text{RuCl}_3)_y$ nanokompozit ciklikus voltammogramja és az egyidejű EQCN frekvencias válaszfüggvény a látszólagos moláris tömegekkel, és a meghatározásokhoz tartozó $f-Q$ függvényekkel b) a redukciós, c) az oxidációs szakaszra. $\text{Au} | (\text{PP})_x(\text{RuCl}_3)_y$ elektrod $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ -oldatban, 20 mV s^{-1} polarizációs sebességgel.

Ahogy az ábrákon látható, a számított lokális látszólagos moláris értékek a redukciós és az oxidációs szakaszban egyaránt nagyon eltérőek. Ennek nagy valószínűséggel az az oka, hogy a különböző potenciáltartományban lejátszódó elektród folyamatokhoz más részfolyamat, és ennek megfelelően más iontranszport tartozik.

Az oxidációs szakasz feltűnően nagy látszólagos moláris értékei ($M_{\text{app}} = 62,8$, illetve 126 g mol^{-1}) vetik fel a gondolatot, hogy a III. redukciós, illetve IV. oxidációs csúcs potenciáltartományban a redoxi folyamathoz a PP tartalom által indukált iontranszport is hozzáadódik. A nanokompozit voltammogramjainak elferdülő jellege (5.2.32. ábra) azt sugallja, hogy a nagyon negatív potenciálú tartományban is történhet (szuperkapa-

citás jellegű) töltés-felhalmozódás. Az 5.2.32.-33. ábrákon látható, hogy a III. redukciós csúcs utáni potenciáltartományban ($E < -0.2$ V) nagy marad az áramerősség. Ha ez az áram ugyanúgy töltő jellegű áram, mint a 0,5 – 0,6 V-os tartományban, akkor a reoxidáció során nemcsak a RuCl_3^- oxidációja miatt válnak feleslegessé a Na^+ -ionok, hanem a negatív potenciálon polarizálódó (esetleg elektron átvételével negatív töltésűvé váló) PP-ről is deszorbeálódnak a töltést kompenzáló Na^+ -ionok. A továbbiakban a 0,6 V-ig történő reoxidáció a RuCl_3 szempontjából amúgy is csak részleges (5.2.4. és 5.2.5. ábrák), a végpotenciál környékén pedig jelentkezik a PP-szuperkapacitás töltő-árama, és az ahhoz illeszkedő klordion-transzport (5.2.31. ábra), ami kompenzálja a távozó Na^+ -ionok által okozott tömegcsökkenést. Ezért válhat a látszólagos moláris tömeg az előzőekhez képest sokkal kisebbé.

Az elképzelésnek nem mond ellent az 5.2.34. ábrán bemutatott nanogravimetriás kísérlet, melyet abban a potenciáltartományban hajtottunk végre, amelyben az RuCl_3 első redoxireakciója és a PP redoxi átalakulása történik. A mérést 2 perc várakozás után -0,15 V-ról indítottuk. Ebben az esetben az 5.2.33. ábra hasonló potenciáltartományú adataihoz képest kisebb látszólagos moláris tömegeket kaptunk. Ez értelmezhető azzal, hogy elmaradt a PP negatív potenciálon történő feltöltődése. Itt említjük meg, hogy ebben a potenciáltartományban a tömegváltozást és az abból számolt M_{app} értékeket a 2 és 20 mV s^{-1} értékek között függetlennek találtuk a polarizációs sebességtől.



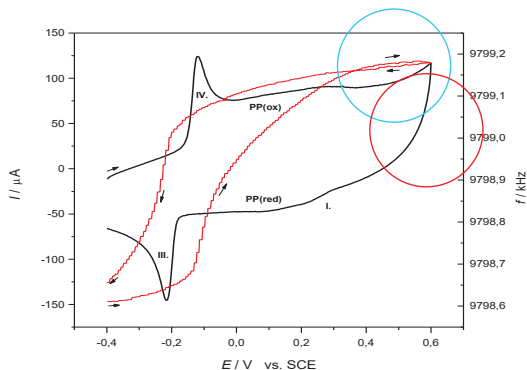
5.2.34. ábra: A $(\text{PP})_x(\text{RuCl}_3)_y$ nanokompozit ciklikus voltammogramja és az egyidejű EQCN frekvenciás válaszfüggvény az oxidációs fázis látszólagos moláris tömegével. Au | $(\text{PP})_x(\text{RuCl}_3)_y$ elektród 0,5 mol dm^{-3} NaCl-oldatban, 4 mV s^{-1} polarizációs sebességgel. Kezdő potenciál -0,15 V, 2 perc várakozási idővel.

A kísérő iontranszport folyamatok mellett az elektródreakció töltésszáma is hordoz némi bizonytalanságot. A RuCl_3 esetében tapasztaltuk, hogy az I. csúcs felbomlik

(5.2.5. és 5.2.6. ábra). A polipirrol esetében is feltételezik, hogy abban a potenciál tartományban, ahol a PP^+ redukciója történik, az $n = 2$ valószínűbb érték [53], ami egyúttal a PP^+ képződését sugallja. A nanokompozit $\text{PP}_{0.7}(\text{RuCl}_3)$ összetételi arányának figyelembe vételével [53] $n = 1,7$ adódik. Ez azt jelenti, hogy a 0,25 V és -0,16 V közötti potenciáltartományhoz tartozó M_{app} érték nagyobb, 11,2 helyett $M_{\text{app}}=22,4 \text{ g mol}^{-1}$ (illetve 1,7-tel számolva $19,0 \text{ g mol}^{-1}$). Ebben a potenciáltartományban a RuCl_3 csak részlegesen redukálódik, ezért egy ideig kompenzálhatja a folyamatosan redukálódó, de még oxidált állapotban lévő polipirrol pozitív töltéseit, míg a polipirrol részéről itt még nem jelentkezik töltés-felhalmozódás. Vagyis a kevesebb részfolyamat, a mérsékelt ionmozgás miatt ennek a tartománynak az analízise valószínűleg pontosabb eredményekhez vezet.

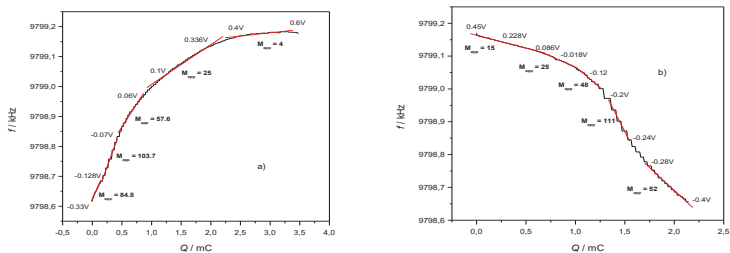
A redoxireakciót kísérő iontranszport folyamatok nanogravimetriás tanulmányozását a polipirrollal bevont nanokompozit esetében is elvégeztük (5.2.35. - 36. ábra).

Amint az várható volt, a felületi polipirrol megjelenésével a $\text{PP}(\text{ox})$ és $\text{PP}(\text{red})$ hullámok növekedtek (5.2.31. ábra). Az 5.2.35. ábrán nyomon követhető, hogy a végpotenciál környékén, a 0,5 – 0,6 V-os potenciáltartományban nagy (töltő) áram folyik, ami az áramirány megfordulásakor meredeken csökken, miközben a frekvencia alig változik. Ezek a jelek (az 5.2.31. ábrával összevetve) újból töltés-felhalmozódásra, a PP -szuperkapacitás kialakulására utalnak.



5.2.35. ábra: Arany felülethez kötődő nanokompozit és a rá leválasztott polipirrol-réteg ciklikus voltammogramja (fekete) az egyidejű EQCN (piros) görbével. $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl-oldatban, 20 mV s^{-1} polarizációs sebességgel.

A pirrol nanokompozit felületre történő elektropolimerizációjának befejeződését követően a teljes frekvencia-változás 2,2 kHz volt. Ebből a felületi anyagsűrűsége $\Delta m / A = \Delta f / C_{\text{int}} = 2200 \text{ Hz} / 1,9 \times 10^8 \text{ Hz cm}^2 \text{ g}^{-1} = 1,15 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-2}$ adódik, ami $6,8 \times 10^{-8} \text{ mol}$ PP formában megjelenő pirrol egységnek felel meg. 1 g cm^{-3} sűrűséggel közelítve, az átlagos rétegvastagság 115 nm körülre becsülhető. A kvarckristály frekvenciaváltozásai ismeretében a leválasztott PP mennyisége összemérhető a $(\text{PP})_x(\text{RuCl}_3)_y$ mikrokristályok eredeti polipirrol tartalmával, ahol becslésként az arany felszínére felvitt teljes tömeget és az interkalációs polimerizáció során megállapított $(\text{PP})_{0.7}(\text{RuCl}_3)$ nanokompozit összetételt használtuk [53]. A számítás azt mutatja, hogy a RuCl_3 -kristályba zárt (interkalálódott) és az utólag leválasztott PP moláris aránya 2:1, míg eredetileg $1,36 \times 10^{-7} \text{ mol}$ ($2,2 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-2}$) PP és $1,94 \times 10^{-7} \text{ mol}$ ($1 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2}$) RuCl_3 kötődött a kristálylapka arany felületéhez. Bár az EQCN (frekvencia – potenciál) görbe alakja az 5.2.33. ábrán ismertetett kísérlethez képest nem változott, a PP leválasztása után a tömegváltozás lényegesen nagyobbá vált, amint az a látszólagos moláris tömegből a frekvencia-töltés függvényeket bemutató 5.2.36. ábrán látható. A teljes frekvencia- és töltésváltozás alapján az oxidációs szakaszra $M_{\text{app}} = 32$, a redukciós szakaszra $M_{\text{app}} = 49 \text{ g mol}^{-1}$ adódik. Amíg 0,1 - -0,15 V között, (a PP oxidációs-redukciós hullámainak és a RuCl_3 III.-IV. csúcsainak tartományában) az M_{app} értékek 1,5 - 2-szeresére növekedtek, addig az I. hullámnál jóval pozitívabb potenciálon ($E > 0,3 \text{ V}$) sokkal kisebb M_{app} értékeket kaptunk. Néhány esetben, a 0,45 V-nál pozitívabb tartományban még kismértékű tömegnövekedés is megfigyelhettünk, amint azt az 5.2.31. ábrán már ismertettük.



5.2.36. ábra: Az 5.2.35. ábra elemzéséhez készített $f-Q$ függvények az érintők meredekségéből számított látszólagos moláris tömegekkel a) az oxidációs, b) a redukciós szakaszra vonatkozóan.

A RuCl_3 -os kísérletekkel történő összehasonlítás még azt is feltárja, hogy a III. hullám tartományában észlelt tömegváltozás a nanokompozit esetében sokkal kisebb, mint

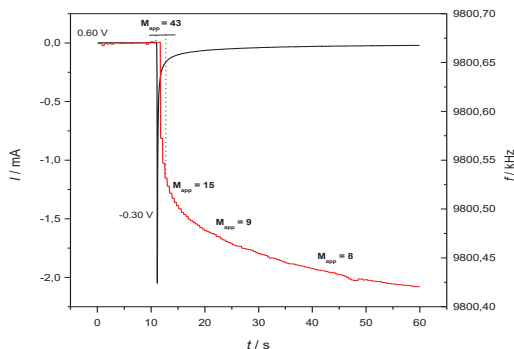
amit a RuCl_3 esetében tapasztaltak ($M_{\text{app}} = 204 \text{ g mol}^{-1}$) [112]. Ez azt jelzi, hogy a RuCl_3 üregeiben kevesebb vízmolekula fér, ha PP elfoglalja a szabad hely egy részét. Itt említhetjük meg, hogy a kötött, illetve transzportált vízmolekulák mennyisége erősen függ a kationok méretétől. A kis méretű Li^+ -ionok saját hidratburkukkal együtt lépnek be a rétegbe, míg a lényegesen terjedelmesebb ionok, mint például K^+ , Rb^+ - és Cs^+ -ionok kizorítják a vízmolekulákat a rétegek közötti térből [112].

Az eddig ismertetett jelenségek, adatok megerősítik azt a feltételezést, hogy a nanokompozit redoxi átalakulását nemcsak a RuCl_3 -hoz fűződő interkalációs folyamatok kísérik, hanem figyelembe kell venni az elektromosan töltött polipirrol által indukált folyamatokat is. Azokban a potenciáltartományokban, ahol az oxidált, vagy redukált állapotú RuCl_3 nem kompenzálhatja a PP töltésfeleslegét, a PP által keltett iontranszporttal és töltés-felhalmozódással is számolni kell. A kationok (Na^+ -ionok) vándorlása mellett figyelembe kell venni az anionok (Cl^- -ionok) vándorlását is, valamint a vízmolekulák szorpcióját-deszorpcióját. Bizonyított, hogy az interkaláció korai szakaszában ellentétes irányú transzportfolyamatok is megjelennek, nehezítve ezzel a kapott M_{app} értékek értelmezését. Az adott kísérleti körülmények között (polarizációs sebesség, elektrolit koncentrációk), kationok inkorporálódnak a mikrokristályokba és egyidejűleg vízmolekulák hagyják el a felületi réteget [59,60]. A redukció szakaszában a töltésfelesleg kompenzálására viszont a kationok vízmolekulákkal együtt, hidratált állapotban léphetnek be a rétegbe. Ilyen folyamatokat figyeltek meg RuCl_3 [112], vagy V_2O_5 xerogélek vizsgálata során [113], bár a RuCl_3 esetében a Cl^- -ionok deszorpciója is felmerült [50].

A polipirrol jelenléte még komplikáltabbá teszi a helyzetet. Egy bizonyos potenciál tartományban a PP^+ éppúgy kompenzálja a RuCl_3^- negatív töltését, mint a nanokompozit kialakulásakor (self-doped szerkezet). Ráadásul bizonyított, hogy kinetikai kontroll alatt oldószermolekulák kíséretében kationok lépnek a filmbe, majd később, a töltődés szakaszában anionok kötődnek [96,98]. A kationok, anionok és oldószer molekulák a PP filmek redoxi átalakulását kísérő transzportját és mennyiségi változását a „scheme-of-cubes” modell írja le. A Bruckenstein és társai által bevezetett szemléletes kép segít megérteni a különböző sebességű, egymásra épülő részfolyamatok időbeni viszonyát [98]. A gyors és lassú események elkülönítése, időfelbontása érdekében nanogravimetriával kapcsolt kronoamperometriás / kronocoulombmetriás kísérleteket végeztünk.

5.2.3.3.1. Kronoamperometriás / kronocoulombmetriás nanogravimetriás kísérletek a redukciós szakaszra

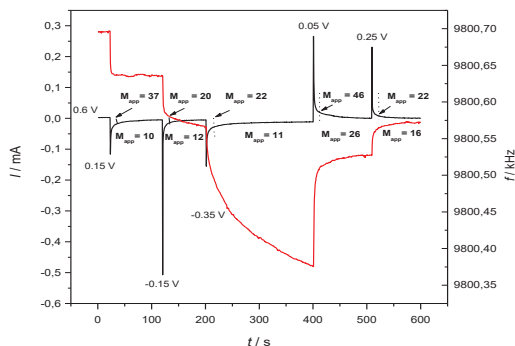
Az 5.2.37. - 40. ábrák a kronoamperometriás görbékét és az egyidejűleg detektált EQCN frekvencia válaszfüggvényeket mutatják a redukciós, illetve oxidációs lépések esetében. Az 5.2.37. ábra a teljesen oxidált állapotból (0,6 V) a teljeses redukált állapotba (-0,3 V) történő potenciálugratás eredményét mutatja.



5.2.37. ábra: Az áramerősség (fekete görbe) és a frekvencia (piros görbe) változása a kronoamperometriás kísérletben 0,6 V-ról -0,3V-ra ugratva, arany felszínhez kötődő $(\text{PP})_x(\text{RuCl}_3)_y$ mikrokristály esetében 0,5 mol dm⁻³ koncentrációjú NaCl-oldatban.

Az első másodpercekben egy nagyon gyors tömegnövekedés figyelhető meg ($M_{\text{app}} = 43 \text{ g mol}^{-1}$), ami az áram lecsengő szakaszában egyre kisebbé válik, de mindvégig fennmarad. A látszólagos moláris tömeg végül $M_{\text{app}} \sim 8 \text{ g mol}^{-1}$ értékre csökken. A teljes redukciós intervallumra vonatkozó érték ($n = 1$ -el számolva), $M_{\text{app}} = 18 \text{ g mol}^{-1}$, ami elektrononként egy Na^+ -ion beépülését jelzi.

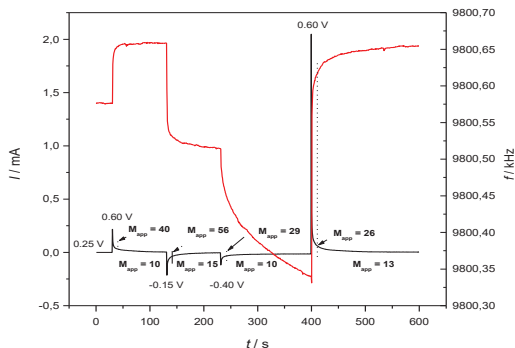
Amikor a potenciálugrást kisebb amplitúdóval végeztük, a töltés-kisülés folyamat részletei is előtérbe kerültek. A 5.2.38.–39. ábrán bemutatott kísérlet tulajdonképpen időfelbontásos ismétlése, illetve modellezése a voltammetriás méréseknek. A 5.2.38. ábra frekvencia válaszgörbéjén jól látható, hogy mekkora különbség tapasztalható a különböző potenciálokon. 0,6 V-ról 0,15 V-ra ugratva, ahol a RuCl_3 is csak részlegesen redukálódik, a kezdeti, nagyon gyors tömegváltozást ($M_{\text{app}} = 37 \text{ g mol}^{-1}$) követően a frekvencia gyakorlatilag stagnál, vagyis a felületi tömegváltozás megszűnik. A teljes időtartamra vonatkozó látszólagos moláris tömeg értéke $M_{\text{app}} \sim 10 \text{ g mol}^{-1}$.



5.2.38. ábra: Az áramerősség (fekete) és a frekvencia (piros) válaszgörbe a redukciós-oxidációs potenciálugrás-sorozat során az 5.2.37. ábrán ismertett rendszer esetében. A nyilakkal jelölt M_{app} értékek a kezdeti időszakra vonatkoznak, míg a többi a teljes intervallumra jellemző. Megfigyelhető, hogy a potenciálugrás elején minden esetben nagyobb M_{app} érték számolható mint a teljes időszakra vonatkozóan.

0,15 V-ról – 0,15 V-ra ugorva, ahol RuCl_3 II. csúcsát elnyomva inkább a PP redukálódik (5.2.38 ábra), a gyors tömegváltozást (kezdeti $M_{app} = 20 \text{ g mol}^{-1}$) most folyamatos tömegnövekedés követi, ami a három perces intervallumban nem fejeződik be. Sőt, – 0,35 V-ra léptetve (kezdeti $M_{app} = 22 \text{ g mol}^{-1}$), a tömegnövekedés a teljes időintervallumban intenzívebben folytatódik. Ez a jelenség igazolni látszik azt a feltételezést, hogy negatív potenciálon ($E < -0,2 \text{ V}$) a PP polarizálódik, vagy további elektront vesz fel, és a negatív töltés kompenzálásához kationok (Na^+ -ionok) felhalmozódására van szükség. Hasonló effektust figyeltek meg poly(vinilferrocén) filmek esetében [114]. A potenciálugrást követően azoknak az ionoknak az átmeneti felhalmozódását mutatták ki, amelyek közvetlenül nem vettek részt a redukciós folyamatban.

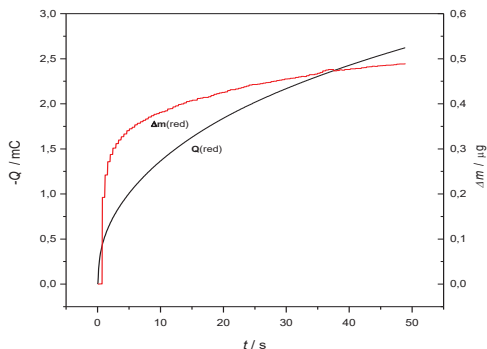
A 5.2.39. ábrán bemutatott kísérlet az 5.2.38. ábrához tartozó kísérlet folytatása. Megfigyelhető, hogy – 0,4 V-on szintén folyamatos a tömegnövekedés tapasztalható. 0,6 V-ra ugratva, a reoxidáció során szintén folyamatos, de sokkal kisebb mértékű a tömegváltozás, mert valószínű, hogy a kloridionok felhalmozódása kompenzálja a nátriumionok távozásából adódó tömegcsökkenést. A tapasztalt viselkedés azt sugallja, hogy nagy negatív végpotenciálon éppúgy kialakulhat töltés-felhalmozódás (PP-szuperkapacitás), mint nagy pozitív potenciálon.



5.2.39. ábra: Az 5.2.38. ábrán bemutatott kísérlet folytatása a 0,6 V-on történő reoxidációval. A nyilakkal jelölt M_{app} értékek ebben az esetben is a kezdeti időszakokra vonatkoznak, míg a többi a teljes intervallumra jellemző.

A potenciálugrást követő nagyon gyors tömegváltozás mellett tehát figyelembe kell venni a kationok vagy anionok katód, illetve anód felé történő migrációját (migrációs hatás), és az új koncentráció-eloszlás stabilizálódását az elektrokémiai kettős rétegben (relaxációs folyamatok). A lassú folyamat következtében folytonossá váló tömegváltozás arra figyelmeztet, hogy a ciklusok során, még kis polarizációs sebességek esetén sem alakul ki egyensúly, tehát az adott potenciál intervallumra számított M_{app} -értékekből levont következtetések fokozott óvatosságot igényelnek. Említést érdemel, hogy a módosított elektródok esetében, amikor az elektródfém elektrokémiai aktív réteggel van bevonva, igen nehéz megkülönböztetni egymástól az elektromos kettős réteg kialakulásához és a pszeudokapacitás töltődéséhez vezető iontranszportot.

A töltések redoxireakcióban történő hasznosulása esetén párhuzamos lefutást várunk a töltés és a felületi tömeg változása között az idő függvényében. Ezért hasznos összehasonlítani a $Q - t$ és $dm - t$ függvények időbeni lefutását, melyeket az 5.2.40. ábrán mutatunk be a $(PP)_x(RuCl_3)_y$ -réteg redukciója, illetve az 5.2.42. ábrán az oxidációja esetére.



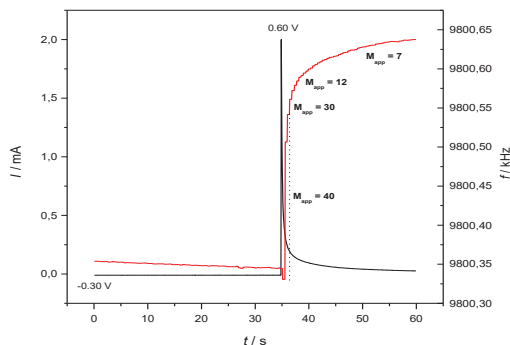
5.2.40. ábra: A felületi tömeg és az áthaladt töltésmennyiség időbeni változása a 0,6 V-ról -0,3 V-ra történő potenciálugrás során. A kísérlet körülményeit az 5.2.37. ábrán ismertettük.

Az 5.2.40. ábrán látható, hogy sem a $Q - t$, sem pedig a $dm - t$ nem mutatja egy általános, diffúziókontrollált kronocoulombmetriás függvény jellemző tulajdonságait. A $t^{1/2}$ -es függés legfeljebb a hosszabb időkre érvényes, de a rövid időkre nem teljesül. A tapasztalt időfüggés kialakulásában valószínűleg szerepe van az ionok migrációjának (migrációs hatás) valamint a töltés-felhalmozódásnak, ami magában foglalja mind kettős réteg, mind a pszeudocapacitás feltöltődését. Ezeket a lassúbb, diffúziókontrollált folyamatok követik, mint például a rendszer relaxációja. Az 5.2.40. ábrán megfigyelhető, hogy a redukció során a tömegnövekedés bár követi a bevitt töltés mennyiségét, a két görbe nincs tökéletes párhuzamban egymással. A korai tömegváltozás jóval nagyobb, mint a töltés hasznosulásából következne, míg a kísérlet végére keresztezi egymást a két görbe, és a töltésbevitel gyorsabbá válik a tömegváltozásnál. Mindez egy kétlépéses redukációs folyamat kialakulását bizonyítja. A kezdeti periódusra ($t < 2$ s) vonatkozó M_{app} értékekből ($M_{app} = 43 \text{ g mol}^{-1}$) megállapítható, hogy a redukció folyamán kationok lépnek be a rétegbe vízmolekulákkal kísérve (1 molnyi kationnal körülbelül 1 mol víz). Az idő (és a redukció) előrehaladásával a M_{app} értékek további csökkenése oldószermolekulák és ionok ellenáramát jelzi. -0,3 V feszültségen, ahol az elvárásoknak megfelelően a PP réteg teljesen redukált állapotú, Na^+ -ionok lépnek be, és vízmolekulák hagyják el a réteget, ami egybehangzó a ciklikus voltammetriás kísérletekkel. Az egymással érintkező szilárd fázisok kialakulása, a töltésváltozás során bekövetkező kölcsönhatása, valamint az ezt kísérő töltéskompenzáló folyamatok szintén befolyásolhatják az EQCN frekvencia válaszfüggvény lefutását. Bár a

kronoamperometriás görbéken nem jelent meg a fázisátalakulásra jellemző mintázat, a I. és IV. hullámok távolsága (nagy ΔE_p) mégis azt jelzi, hogy jelentős energia szükséges a részlegesen redukált formából a redukált forma felületeinek kialakulásához.

5.2.3.2. Kronoamperometriás / kronocoulombmetriás nanogravimetriás kísérletek az oxidációs szakaszra

Amikor az 5.2.37. ábrán bemutatott kísérlet folytatásaként, reoxidációt előidézve $-0,3$ V-ról $0,6$ V-ra léptünk, a kezdeti gyors tömegcsökkenés ($M_{app} = 40$ g mol⁻¹) után folyamatossá vált a tömegcsökkenés ($M_{app} = 7$ g mol⁻¹) (5.2.41. ábra). A teljes oxidációs időtartamra vonatkozóan $M_{app} = 25$ g mol⁻¹ értéket számítottunk.

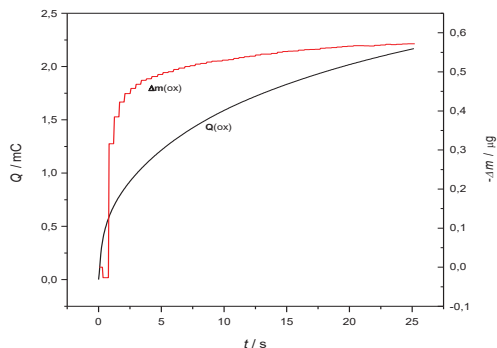


5.2.41. ábra: Az 5.2.37. ábra folytatásaként a reoxidációs szakasz áram- és frekvencia függvényének bemutatása $-0,3$ V-ról $0,6$ V-ra lépve.

A kisebb amplitúdóval végrehajtott kísérlet eredményeit bemutató 5.2.39. ábrán látható, hogy a redukcióhoz hasonlóan, minden potenciálugrás elején nagyobb M_{app} értékeket kapunk, mint a teljes időszakra vonatkozóan. (Az M_{app} értékeket $n = 1$ -el számoltuk.) $0,25$ V-ról $0,6$ V-ra lépve, a kezdeti pillanatokban egy nagyon gyors tömegváltozás jelenik meg, ($M_{app} = 40$ g mol⁻¹). Az $E < 0,0$ V potenciáltartományból nyert EQCN válaszokkal ellentétben, a frekvencia pár másodpercet követően praktikusán állandóvá válik. A teljes időszakra $M_{app} = 10$ g mol⁻¹ vonatkozik. A jelenség az ellentétes töltésű ionok kompenzáló hatásával értelmezhető. Az oxidáció során a RuCl_3 oxidációjához kötődően Na^+ -ionok és vízmolekulák hagyják el a filmet, míg a PP^+ töltéseinek kompenzálására Cl^- -ionok lépnek be a rétegbe. Az összetételi aránynak megfelelően viszont több Na^+ -ion szükséges a RuCl_3 negatív töltésének kompenzálásához, mint amennyi

Cl⁻-ion szükséges a PP⁺ elektroneutralizációjához. A nanokompozit reoxidációs folyamata során tehát a migrációt és kapacitív hatást szintén figyelembe kell venni.

A reoxidációra vonatkozó $Q - t$ és $dm - t$ függvények az 5.2.42. ábrán láthatók. Az oxidáció alatti tömegcsökkenés követi a bevitt töltés mennyiségét, de ebben az esetben sem látható tökéletes párhuzamosság. A korai tömegváltozás most is jóval nagyobb, mint a hasznosuló töltésmennyiség alapján várható lenne. A redukcióhoz hasonlóan a két függvény csak a hosszabb idő alatt közelíti meg egymást, amíg a töltésvándorlás folytatódott. A részletes elemzés feltárja, hogy az oxidáció esetében a tömegnövekedés megjelenésétől kezdve három lépéssel kell számolnunk (5.2.42. ábra).



5.2.42. ábra: A felületi tömeg és az áthaladt töltésmennyiség időbeni változása a -0,3 V-ról 0,6 V-ra történő potenciálugrás során. A kísérlet körülményeit az 5.2.37. ábrán ismertettük.

Sajnos, az átalakulás kezdeti szakasza túl gyors ahhoz, hogy megbízható moláris tömeget becsülhessünk. A kezdeti időszakra ($t < 2$ s) vonatkozó M_{app} értékből ($M_{app} = 40$ g mol⁻¹) azonban megállapíthatjuk, hogy az oxidáció során Na⁺-ionok és vízmolekulák hagyják el a felületi réteget, bár az anód elektromos erőtere hatására nagyon rövid idő múlva már anionok belépése is bekövetkezhet (hiszen az anionok az anód felé mozognak). Ahogy az oxidáció előre halad, a tovább csökkenő M_{app} értékek oldószer molekulák és ionok ellenáramát jelzik. +0,6 V-os potenciálon, a RuCl₃ oxidációjának előrehaladásával Na⁺-ionok és vízmolekulák hagyják el a filmet, és Cl⁻-ionok lépnek be a pozitív PP⁺ helyek kompenzálására.

VI. RÉSZ - ÖSSZEFOGLALÁS

A doktori munkám során többféle elektrokémiailag aktív, redoxireakciókat mutató anyagot állítottam elő, és vizsgáltam különböző módszerekkel. A leválási és ionszere folyamatokat piezoelektromos kvarckristály nanomérleg (EQCN) segítségével tanulmányoztam, illetve a rétegek összetételét totálreflexiós röntgenfluoreszcencia (TXRF) és infravörös (IR) spektroszkópiai módszerekkel határoztam meg. Dolgozatomban az ittrium-hexacianoferrát (YHCNFe), illetve a ruténium-triklorid (RuCl_3) és a ruténium-triklorid - polipirrol nanokompozit $((\text{PP})_x(\text{RuCl}_3)_y)$ rendszerek előállítására és jellemzésére vonatkozó eredményeinket foglalom össze.

Az YHCNFe-réteg vizsgálatával kapcsolatos eredmények összefoglalása

1. Kimutattuk, hogy a $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ Y^{3+} -ionok jelenlétében végzett elektrokémiai redukciója során, a katódként alkalmazott aranyelemez felszínén, rosszul oldódó YHCNFe(II) réteg keletkezik, ha a reaktánsok (a $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, és az $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$) koncentrációja elég nagy. Az oldhatósági szorzattal kifejezve: $c(\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]) \times c(\text{Y}(\text{NO}_3)_3) > 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$.
2. A ciklikus voltammetriával, illetve kronoamperometriával kombinált piezoelektromos nanogravimetriás (EQCN) vizsgálatok eredményei feltárták az elektrokémiai leválasztás gócképződésének és gócnövekedésének kinetikáját. A gócképződés sebessége kisebb, mint a gócnövekedése. Mindkét sebesség függ a reagáló komponensek koncentrációjától és moláris arányától.
3. A TXRF analízis szerint, az 1 : 1 moláris arányú kémiai leválasztás eredményeképpen kapott YHCNFe(II) csapadékban a K, Y és Fe atomi aránya 0,46 : 1,18 : 1. Összehasonlítva ezt az értéket az EQCN kísérletekből származó látszólagos moláris tömeggel az YHCNFe(II) réteg összetételére a következő összegképlet adható: $\text{K}_{0,46}\text{Y}_{1,18}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$. A vegyület oldhatósága $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
4. A reaktánsok nagy koncentrációja esetén az YHCNFe(III) spontán leválása is megtörténik. Az $\text{Y}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ összetételű vegyület oldhatósága $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.
5. A leválasztott YHCNFe(II) réteg nagyobb pozitív potenciálokon oxidálódik és leoldódik.

6. Az YHCNFe(II) réteg elektrokémiai leválasztásának, illetve leoldásának gyakorlati jelentősége is van. Egyszerű módszerként kínálkozik az atomreaktorokban, a maghasadáshoz keletkező ittriumizotópok összegyűjtésére és regenerálására.

A $RuCl_3$ és a $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit vizsgálatával kapcsolatos eredmények összefoglalása

7. A szilárd halmazállapotú, oldhatatlan α - $RuCl_3$ mikrokristályok arany felszínhez történő rögzítése lehetővé teszi redoxi átalakulásuk vizes közegű vizsgálatát. A ciklikus voltammetriás és az egyidejű EQCN mérések eredményei azt bizonyították, hogy a 0,8–0,15 V-os potenciáltartományban az α - $RuCl_3$ redukciója több lépésben játszódik le, melyek együtt járnak a kationok beépülésével és a vízmolekulák egyidejű deszorpciójával, illetve a reoxidáció során ezen részecskék ellentétes irányú transzportjával. Az elektrokémiai átalakítás különböző összetételű komplexek képződését idézi elő. Az eredmény a kloridionok datívkötés-hálózata által összetartott, vegyes vegyérték-állapotú $Ru^{m/n}$ -centrumokat, egyértékű fémionokat vagy/és hidrogénionokat, valamint vízmolekulákat tartalmazó interkalációs komplex, melyben az alkotók aránya a potenciáltól és az oldat összetételétől függ. A redukció során a fémionok (M^+) behatolnak a rétegbe. A kisméretű, erősen hidratált ionok a hidratburkukkal együtt épülnek be, míg a nagyméretű ionok beilleszkedése a vízmolekulák deszorpcióját okozza. A kloridionok cseréje nagy koncentrációk esetén szintén várható. A redoxi átalakulás a mikrokristályok szerkezeti átalakulásához, fázisátalakulásához vezet.
8. Az elektrokémiai nanogravimetriás mérések eredményei kimutatták, hogy a pirrol molekulák beépültek az α - $RuCl_3$ üreges-rétegrácsos kristályszerkezetébe. A Ru^{3+} -ionok, centrumok oxidálják a pirrol molekulákat. A redoxireakció az α - $RuCl_3$ üreges szerkezetébe illeszkedő polipirrol vékonyréteg képződése mellett egyúttal az α - $RuCl_3$ szerkezeti átalakulásához vezet. A polipirrol képződését az IR spektroszkópiai vizsgálat is bizonyította.
9. A $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanokompozit elektrokémiai viselkedése a polipirrol (PP) és a $Ru^{3+} \rightleftharpoons Ru^{2+}$ redoxi átalakulásának válaszát világosan mutatja. Az elektrokémiai nanogravimetriás vizsgálatok eredménye az ionok és a vízmolekulák szorpciójával / deszorpciójával értelmezhető. A nanokompozit „self-doped” félvezető réteggént viselkedik, melyben a $RuCl_3^x$ -centrumok töltik be az oxidált állapotú redoxi-vezetőpolimer (PP^{x+}) ellenionjának szerepét. A PP teljesen redukált állapotában a

RuCl_3^x -centrumok negatív töltésfeleslegének kompenzálására kationok szorpciója, illetve az oxidációs fázisban ezek deszorpciója is lejátszódik. Pozitív potenciálon a kloridionok kis mértékű transzportja is kimutatható.

10. Figyelemre méltó, hogy a nanokompozit tulajdonságai elektrokémiai úton hangolhatók, ami lehetőséget kínál speciális katalizátorok és töltéstároló szuperkapacitások készítésére.

SUMMARY

In the course of my doctoral studies I have prepared and characterised different electrochemically active materials by different methods. Electrodeposition and ion exchange processes have been studied with the help of piezoelectric nanogravimetry by using electrochemical quartz crystal nanobalance (EQCN). The composition of materials were analyzed by total reflection fluorescence (TXRF) and infrared (IR) spectroscopies, respectively. In my doctoral dissertation I summarize results which refer to preparation and characterization of yttrium-hexacyanoferrate, ruthenium (III) trichloride and ruthenium (III) trichloride – polypyrrole nanocomposite systems.

Summary of results of study on YHCNFe-layers

1. It has been shown that during the electroreduction of $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ in the presence of Y^{3+} sparingly soluble YHCNFe(II) layers are formed on the gold surface used as a cathode if the concentrations of the $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ and $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ is high enough, i.e., $c(\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]) \times c(\text{Y}(\text{NO}_3)_3) > 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$.
2. The results of both cyclic voltammetric and chronoamperometric piezoelectric nanogravimetry at an EQCN reveal a nucleation and growth kinetics. The rate of formation of nuclei is smaller than that of the layer growth. Both rates depend on the concentration and the molar ratio of the reacting species.
3. According to the TXRF analysis the atomic ratios of K, Y and Fe is equal to 0.46 : 1.18 : 1. A comparison of this values with the apparent molar masses obtained by EQCN experiments the following formula can be given for the composition of YHCNFe(II) precipitate: $\text{K}_{0.46}\text{Y}_{1.18}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$. The solubility of this compound is $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
4. At high concentrations of the reactants a spontaneous deposition of YHCNFe(III) occurs. Its composition is $\text{Y}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, and its solubility is $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.
5. The deposited YHCNFe(II) layer is unstable at higher positive potentials due to its oxidation, and the fast dissolution of YHCNFe(III).

6. There are also practical aspects of the electrodeposition and electrodisolution of YHCNFe. It seems to be a rather straightforward way to collect and regenerate yttrium isotopes which are formed in the course of nuclear fission in nuclear power plants.

Summary of results of study on $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanocomposites

7. Solid $RuCl_3$ microcrystals can be immobilized on gold surface, and their redox transformations can be investigated in the presence of aqueous solutions. The combined voltammetric and piezoelectric nanogravimetric techniques revealed that in the potential range from 0.8 V to -0.15 V several redox processes occur, which are accompanied with the incorporation of cations and the simultaneous desorption of water molecules during reduction and the opposite transport of these species during reoxidation. The electrochemical reactions involve the formation of complexes and solid-state phase transitions. The results can be elucidated by the formation of complexes or intercalation compounds which contain mixed valence $Ru^{III/II}$ – centers, Cl^- ions, univalent metal ions (M^+) or H^+ ions and water molecules, the ratio of which depends on the potential and the solution composition. During reduction M^+ ions enter the layer. The highly hydrated small ions transport their hydrate sphere, while the insertion of large size ions causes a desorption of water molecules. The exchange of chloride ions is also likely at high electrolyte concentrations. The redox transformations are accompanied with structural changes of the microcrystals.
 8. The results of the electrochemical nanogravimetry indicates that pyrrole molecules can be intercalated in the lamellar structure of α - $RuCl_3$. Ru^{3+} ions oxidise pyrrole molecules which reaction results in the formation of polypyrrole monolayers within the gallery space of $RuCl_3$. The formation of polypyrrole has been proven by infrared spectra.
 9. The electrochemical responses of $(PP)_x(RuCl_3)_y$ nanocomposites clearly show the redox responses of both the redox reactions of PP and $Ru^{3+} \rightleftharpoons Ru^{2+}$ transitions. The results of electrochemical nanogravimetric studies can be explained by the sorption / desorption of ionic species and water molecules. The nanocomposite behaves as a self-doped conducting polymeric system where $RuCl_3^{x-}$ sites act as counterions, however, sorption / desorption of
-

cations is inevitable when PP becomes fully reduced in order to compensate the negative charge of $(\text{RuCl}_3)_y^z$. At positive potentials in a smaller extent anion transport also takes place.

10. The properties of the nanocomposites can be tuned electrochemically, which gives an opportunity to prepare catalysts and supercapacitors that can be used for special purposes.

VII. PUBLIKÁCIÓS- ÉS IRODALOMJEGYZÉK

7.1. Publikációk referált folyóiratokban

A disszertáció témaköréhez tartozó dolgozatok

1. A. Róka, I. Varga, G. Inzelt:
Electrodeposition and dissolution of yttrium-hexacyanoferrate layers
Electrochimica Acta 51, 6243-6250 (2006).
2. G. Inzelt, A. Róka:
Preparation and electrochemical nanogravimetric study on the ruthenium(III) trichloride-polypyrrole nanocomposite
Electrochimica Acta 53, 3932-3941 (2008).
3. G. Inzelt, A. Róka:
Electrochemical nanogravimetric studies of ruthenium(III)trichloride microcrystals
Israel Journal of Chemistry 48, 185-197 (2008).
4. G. Inzelt, A. Róka:
The Advantages of Using an Electrochemical Quartz Nanobalance to Study the Electrochemical Conversion of Solid Microparticles
Chem. Biochem. Eng. Q. 23 (1) 31-41 (2009).

A disszertáció témakörén kívül eső dolgozatok

5. G. Inzelt, K. Németh and A. Róka:
Electrochemical quartz crystal microbalance study of redox transformations of TCNQ microcrystals in concentrated LiCl solutions
Electrochimica Acta 52, 4015-4023 (2007).
 6. E. Bura-Nakic, A. Róka, I. Ciglenecki, G. Inzelt:
Electrochemical nanogravimetric studies of sulfur/sulfide redox processes on gold surface
J. Solid State Electrochemistry 13, 1935-1944 (2009).
 7. E. Bura-Nakic, A. Róka, I. Ciglenecki, G. Inzelt:
Electrochemical quartz crystal microbalance study of FeS particles attached to Au surface
Electroanalysis 21 (15), 1699-1708 (2009).
-

7.2. Irodalomjegyzék

A bevezetésben felhasznált irodalom

- [1] Inzelt Gy.: Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei I.- II., Nemzeti Tankönyvkiadó Rt., Budapest, 1990.
- [2] Ruff F., Csizmadia G. I.: Szerves reakciómechanizmusok vizsgálata, Nemzeti Tankönyvkiadó Rt, Budapest, 2000.
- [3] Bérces T.: Kémiai Nobel-díj 1999, Élet és Tudomány, 12.(2000) 358-361.
- [4] Prosz J., Győrbíró K., Cielešky V.: Polarográfia, Akadémia Kiadó, 1964.
- [5] Bruckner Gy., Kajtár M.: Szerves kémia II-2. 1671, Tankönyvkiadó, Budapest, 1981.
- [6] Inzelt Gy.: Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei II. 205. old., Nemzeti Tankönyvkiadó Rt., Budapest, 1990.

Az YHCNFe(II)-réteggel kapcsolatos irodalom / III. rész

- [7] Inzelt Gy.: Mikrokrisztályok és mikrocepppek elektrokémiája
A kémia újabb eredményei 99. kötet, 11-65, Akadémia Kiadó, Budapest, 2007.
- [8] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: Az elemek kémiája, III. kötet, 1293-1304, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999.
- [9] K. Itaya, I. Uchida, V.D. Neff, Acc. Chem. Res. 19 (1986) 162.
- [10] P.J. Kulesza, J. Electroanal. Chem. 289 (1990) 103.
- [11] M. Zadroncki, P.K. Wrona, Z. Galus, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 620.
- [12] H. Lee, H. Yang, Y.T. Kim, J. Kwak, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 3801.
- [13] M. Hermes, M. Lovric, M. Hartl, U. Retter, F. Scholz, J. Electroanal. Chem. 501 (2001) 193.
- [14] K. Kim, I. Jurevicate, S. Bruckenstein, Electrochim. Acta 46 (2001) 4133.
- [15] C. Gabrielli, J.J. Garcia-Jareno, M. Keddarn, H. Perrot, F. Vicente, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 3182.
- [16] E. Czirók, J. Bácskai, P.J. Kulesza, G. Inzelt, A. Wolkiewicz, K. Miecznikowski, M.A. Malik, J. Electroanal. Chem. 405 (1996) 205.
- [17] M.A. Malik, G. Horányi, P.J. Kulesza, G. Inzelt, V. Kertész, R. Schmidt, E. Czirók, J. Electroanal. Chem. 452 (1998) 57.
- [18] K.-C. Ho, J.-C. Chen, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 2334.
- [19] E. Csahók, E. Vieil, G. Inzelt, Synt. Met. 103 (1999) 2687.
- [20] S.-M. Chen, J. Electroanal. Chem. 521 (2002) 29.

- [21] V. Malev, V. Kurdakova, V. Kontratiev, V. Zigel, Solid State Ionics 169 (2004) 95.
- [22] A. Dostal, U. Schröder, F. Scholz, Inorg. Chem. 34 (1995) 1711.
- [23] Y. Wang, G. Zhu, E. Wang, J. Electroanal. Chem. 430 (1997) 127.
- [24] D. Engel, E.W. Grabner, Be. Bunsen-Ges Phys. Chem. 89 (1985) 982.
- [25] L.M. Siperko, T. Kuwana, Electrochim. Acta 32 (1987) 765.
- [26] C. Lin, Y. Wang, G. Zhu, S. Dong, Electrochim. Acta 42 (1997) 1795.
- [27] X. Cui, L. Hong, X. Lin, J. Electroanal. Chem. 526 (2002) 115.
- [28] S.-M. Chen, C.-M. Chan, J. Electroanal. Chem. 543 (2003) 161.
- [29] M. A. Malik, P.J. Kulesza, R. Marassi, F. Nobili, K. Miecznikowski, S. Zamponi, Electrochim. Acta 49 (2004) 4253.
- [30] P.J. Kulesza, S. Zamponi, M.A. Malik, M. Berrettoni, A. Wolkiewicz, R. Marassi, Electrochim. Acta 43 (1998) 919.
- [31] C.-X. Cai, K.-H. Xue, S.-M. Xu, J. Electroanal. Chem. 486 (2000) 111.
- [32] B.D. Humphrey, S. Sinha, A.B. Bocarsly, J. Phys. Chem 88 (1984) 736.
- [33] J. Bácskai, K. Martinusz, E. Cziráok, G. Inzelt, P.J. Kulesza, M.A. Malik, J. Electroanal. Chem. 385 (1995) 241.
- [34] V. Kertész, N.M. Dunn, G.J. Van Berkel, Electrochim. Acta 47 (2002) 1035.
- [35] U. Retter, A. Widman, K. Siegler, H. Kahlert, J. Electroanal. Chem. 546 (2003) 87.
- [36] S. Liu, H.-L. Li, M. Jiang, P. Li, J. Electroanal. Chem. 426 (1997) 27.
- [37] P.J. Kulesza, M.A. Malik, R. Schmidt, A. Smolinska, K. Miecznikowski, S. Zamponi, A. Czerwinski, M. Berrettoni, R. Marassi, J. Electroanal. Chem. 487 (2000) 57.
- [38] R.O. Lezna, R. Romagnoli, N.R. Tacconi, K. Rajeshwar, J. Electroanal. Chem. 544 (2003) 101.
- [39] I.V. Tananayev, G.B. Seifer, Ju.Ja. Kharitonov, V.G. Kuznetsov, A.P. Korolov, Khimija Ferrostyanidov, Nauka, Moscow, 1971.
- [40] M. Bárcene Soto, F. Scholz, J. Electroanal. Chem. 521 (2002) 183.
- [41] I.A. Rutkowska, J. Stroke, P.K. Wrona, Z. Galus, J. Electroanal. Chem. 564 (2004) 199.

A $PP_x(RuCl_3)_y$ nanokompozittal kapcsolatos irodalom/ III. rész

- [42] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochman, Advanced Inorganic Chemistry, Wiley, New York, pp 1010-1039 (1999).

- [43] L. Appelbaum, C. Heinrichs, J. Demtschuk, M. Michman, M. Oron, H.J. Schäfer, H. Schumann, *Organomet. J. Chem.* 592 (1999) 240.
 - [44] S. Trasatti, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2377.
 - [45] Wikipédia, ruthenium, 2010. január 4-8.
 - [46] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: Az elemek kémiája, III. kötet, 1459-1479. old., Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999.
 - [47] Y. Kobayashi, K. Asai, T. Okada, F. Ambe, *RIKEN Review* 4 (January, 1994) 35-36.
 - [48] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: Az elemek kémiája, III. kötet, 1392-1393. old., Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999.
 - [49] G. Inzelt, Z. Puskás, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 805-811.
 - [50] G. Inzelt, A. Róka, *Electrochemical nanogravimetric studies of thenium(III)trichloride microcrystals*, *Israel J. of Chemistry*, 48 (2008) 185-197.
 - [51] G. Inzelt, A. Róka, *The Advantages of Using an Electrochemical Quartz Nanobalance to Study the Electrochemical Conversion of Solid Microparticles*, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 23 (2009) 31-41.
 - [52] L. Wang, P. Brazis, M. Rocci, C.R. Kannewurf, M.G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3298.
 - [53] L. Wang, M. Rocci-Lane, P. Brazis, C.R. Kannewurf, Y.I. Kim, W. Lee, J.H. Choy, M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 6629.
 - [54] R. Steffen, R. Schöllhorn, *Solid State Ionics* 22 (1986) 31.
 - [55] R. Schöllhorn, R. Steffen, K. Wagner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 559.
 - [56] Máthé Á: A 2000 évi kémiai Nobel-díj, *Élet és tudomány*, (2000) 48.
 - [57] Inzelt Gy., *Vezető polimerek Magyar Kémiai Folyóirat*, 105 (1999) 293-303.
 - [58] Kajtár M.: *Változatok négy elemre, II. kötet*, Gondolat, Budapest, 1984.
 - [59] Inzelt Gy.: *Elektromosan vezető polimerek alkalmazásáról*, *Magyar Kémikusok Lapja* 56 (2001) 26-28.
 - [60] G. Alberti, T. Bein (Eds.) *Comprehensive Supramolecular Chemistry Vol. 7*, Elsevier, New York, 1996.
 - [61] E.P. Gianellis, *Adv. Mater.* 8 (1996) 29.
 - [62] F. Leroux, G. Goward, W.P. Power, L.F. Nazar, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3886.
 - [63] Y. Wang, N. Herron, *Science* 273 (1996) 632.
 - [64] G. Inzelt, Z. Puskás, *J. Solid State Electrochem.* 10 (2006) 125.
-

- [65] S.E. Livingstone, In: J.C. Bailar, M.J. Emeléus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson (eds.) *Comprehensive Inorganic Chemistry*, vol. 3, Pergamon Press, Oxford, pp. 1163-1370. (1973).
- [66] B. Chandret, S. Sabo-Etienne, In: R.B. King (ed.) *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, vol 7, Wiley, Chichester (1994).
- [67] I. Pollini, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 4.
- [68] I. Pollini, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 19.
- [69] G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, M.A. Vorotyntsev, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2403.
- [70] E.W. Paul, A.J. Ricco, M.S. Wrighton, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1441.
- [71] E. Csahók, E. Vicil, G. Inzelt, *J. Electroanal. Chem.* 482 (2000) 168.
- [72] A.F. Diaz, J.L. Castillo, J.A. Logan, W.E. Lee, *J. Electroanal. Chem.* 129 (1981) 115.
- [73] J. Kankare, E.L. Kupila, *J. Electroanal. Chem.* 332 (1992) 167.
- [74] G. Paasch, D. Smeisser, A. Bartl, M. Naarman, L. Dunsch, W. Göpel, *Synth. Met.* 66 (1994) 135.
- [75] A.G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2581.
- [76] J.F. Llopis, I.M. Tordesillas, In: A.J. Bard (ed.), *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 6, Marcel Dekker, New York, p. 277. (1976).
- [77] F. Colom, In: A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan (eds.), *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker, New York, p. 413. (1985).
- [78] F. Scholz, B. Meyer, In: A.J. Bard, I. Rubinstein (eds.) *Electroanalytical Chemistry*, vol. 20, Marcel Dekker, New York, p. 1. (1998).
- [79] T. Grygar, F. Marken, U. Schröder, F. Scholz, *Cell. Czech. Chem. Commun.* 67 (2002) 163.
- [80] D.A. Fiedler, F. Scholz, In: F. Scholz (ed.) *Electroanalytical Methods Ch. II.* 8, Springer, Berlin Heidelberg New York, pp. 201-222. (2002).

Az YHCNFe(II)-réteggel kapcsolatos irodalom folytatása / V. rész

- [81] W.-W. Lee, H.S. White, M.D. Ward, *Anal. Chem.* 65 (1993) 3232.
- [82] J.F. Smalley, L. Guy, S.W. Feldberg, L.C. Rogers, J. Leddy, *J. Electroanal. Chem.* 356 (1993) 181.
- [83] G. Inzelt in: F. Scholz (Ed.) *Electroanalytical Methods*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2002, pp. 34-36.
-

- [84] F. Marken, A. Neudeck, A.M. Bond, in: F. Scholz (Ed.), *Electroanalytical Methods*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2002, pp. 55-62.
- [85] D.A. Buttry, *Applications of Quartz Crystal Microbalance to Electrochemistry in Electroanalytical Chemistry* (ed. A.J. Bard) Vol. 17, Marcel Dekker, New York, 1991, pp. 1-85.
- [86] A.R. Hillman, *The Electrochemical Quartz Crystal Microbalance in Encyclopedia of Electrochemistry* (eds. A.J. Bard, M. Stratmann) Vol. 3 (ed. P.R. Unwin), Wiley-VCH, Weinheim, 2003, pp. 230-289.
- [87] R.P. Buck, E. Lindner, W. Kutner, G. Inzelt, *Pure and Appl. Chem.* 76 (2004) 1139.
- [88] J.A. Harrison, H.R. Thirsk in: A.J. Bard (ed.) *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 5, Marcel Dekker, New York, 1971, pp. 67-148.
- [89] T. Vargas, R. Varma, in: R. Varma, J.R. Selman (eds.) *Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*, Wiley, New York, Chichester, Brisbane, 1991, pp. 707-760.
- [90] J.O'M. Bockris, S.U.M. Khan, *Surface Electrochemistry*, Plenum Press, New York, London, 1993, pp. 350-376.
- [91] K.O. Oldham, J.C. Myland, *Fundamentals of Electrochemical Science*, Academic Press, San Diego, New York, Boston, pp. 344-348.
- [92] L. Roullier, E. Waldner, E.Laviron, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1121.

A $PP_x(RuCl_3)_y$ nanokompozittal kapcsolatos irodalom folytatása / V. rész

- [93] Inzelt Gy.: *Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei* II. 82. old., Nemzeti Tankönyvkiadó Rt. 1990.
- [94] H. Kato, O. Nishikawa, T. Matsui, S. Homma, H. Kokado, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 6011.
- [95] E.T. Kang, K.G. Neoh, T.C. Tang, Y.K. Ong, *J. Macromol. Sci. Chem. A* 24 (1987) 631.
- [96] G. Inzelt, V. Kertész, A.S. Nybäck, *J. Solid State Electrochem.* 3 (1999) 251.
- [97] G. Inzelt, G. Horányi, *J. Electroanal. Chem.* 230 (1987) 257.
- [98] S. Bruckenstein, K. Brzezinska, A.R. Hillman, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3801.
- [99] H. Grande, T.F. Otero, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 1893.
- [100] J. Tamm, A. Alumaa, A. Hallik, V. Sammelseg, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 4105.
- [101] M.A. Vorotyntsev, M. Graczyk, A. Lisowska-Oleksiak, J. Goux, C. Moise, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 818.
- [102] M.A. Vorotyntsev, E. Vieil, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.* 450 (1998) 121.

- [103] M. Zhou, J. Heinze, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 1733.
 - [104] V. Syritski, A. Öpik, O. Forsén, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1409.
 - [105] S. Koehler, M. Ueda, J. Efimov, A. Bund, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3040.
 - [106] L.M. Abrantes, C.M. Cordas, E. Vicil, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 1481.
 - [107] V. Brandl, R. Holze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 102 (1998) 1032.
 - [108] P.A. Fiorito, S.I. Cordoba de Torresi, *J. Electroanal. Chem.* 581 (2005) 31.
 - [109] C. Gabrielli, J.J. Garcia-Jareno, H. Perrot, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 4095.
 - [110] C.W. Weilich, K.M. Mangold, K. Jüttner, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1547.
 - [111] G.L. Duffitt, P.G. Pickup, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 1417.
 - [112] G. Inzelt, Z. Puskás, K. Németh, I. Varga, *J. Solid State Electrochem.* 9 (2005) 829.
 - [113] E. Shounji, D.A. Buttry, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3757.
 - [114] G. Inzelt, G. Horányi, J.Q. Chambers, *Electrochim. Acta* 32 (1987) 757.
-

*Végezetül hálás köszönetet mondok
Feleségemnek, Gyermkeimnek és Hitveseiknek
a nehézségek és hiányom elviseléséért,
munkámat támogató türelmükért, érdeklődésükért,
segítségükért és legfőképpen szeretetükért.*

„Papa”